

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-367784  
(P2002-367784A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A 3 K 0 0 7
			B
			D
33/14		33/14	B
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-176037(P2001-176037)

(22) 出願日 平成13年6月11日 (2001. 6. 11)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 渡辺 圭介

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

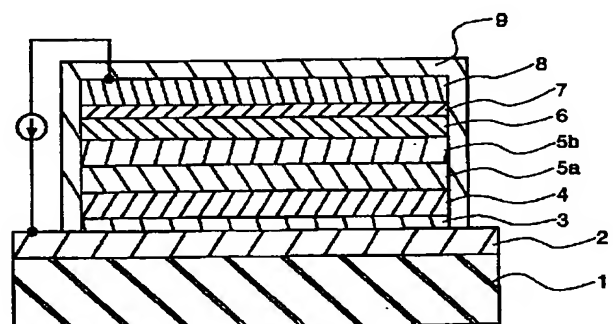
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 絶縁層あるいは抵抗層を正孔注入層に用いたときに得られる素子リーク抑制等の素子信頼性を有し、さらに、その短所である駆動電圧の上昇を防ぎ、信頼性が高く駆動電圧が低い有機EL素子を提供する。

【解決手段】 正孔注入電極2と、電子注入電極8と、これらの電極間に1種以上の有機層4, 5, 6とを有し、少なくとも前記有機層の1層5は発光機能を有し、この発光機能を有する有機層5と電子注入電極8の間には、無機酸化物電子注入層7を有し、この無機酸化物電子注入層7は、第1成分として酸化モリブデンを含有し、第2成分として仕事関数3 eV以下の金属又は金属酸化物を1種類以上含有している有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正孔注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、少なくとも前記有機層の1層は発光機能を有し、この発光機能を有する有機層と電子注入電極の間には、無機酸化物電子注入層を有し、この無機酸化物電子注入層は、第1成分として導電性金属酸化物を含有し、第2成分として仕事関数3eV以下の金属又は金属酸化物を1種類以上含有している有機EL素子。

【請求項2】 前記第1成分の導電性金属酸化物は、酸化モリブデンである請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記第2成分は、アルカリ金属である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記無機酸化物電子注入層に含有される第2成分の含有量は1～70体積%である請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 前記第2成分の含有量は、第1成分と第2成分の金属成分総計に対し0.1～16質量%である請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正孔と電子の再結合により光を発する有機材料を用いた有機エレクトロルミネセンス素子（有機EL素子）に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、占有面積の減少への観点からフラットパネルディスプレイへの要求が高まっており、軽量でバックライトを必要としないエレクトロルミネセンス素子（以下、EL素子と略す）を用いたデバイスが注目されている。EL素子には有機EL素子と無機EL素子がある。このうち有機EL素子は無機EL素子と異なり、20V程度の低電圧で駆動することができるという利点を有している。

【0003】有機EL素子の構造としては正孔注入電極と電子注入電極の間に、正孔注入輸送層と有機発光層兼電子注入輸送層とを有する2層構造や、あるいは、有機発光層兼正孔注入輸送層と電子注入輸送層とを有する2層構造のもの等がある。

【0004】また、2層以上の構造としては正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層を有するものがある。あるいは発光層と正孔注入輸送層と電子注入輸送層とを1つの層にまとめて有する単層構造も知られている。

【0005】これら有機EL素子において、実用的な電力において実用的な輝度を得るために、上記した構造のように、正孔、電子を効率よく有機発光層に注入輸送するための注入層が必要になる。

【0006】これまでの素子で電子を効率良く注入する為には、特開昭63-295695号公報で述べられて

いるように、アルカリ金属に代表される、仕事関数が低い金属を用いることが必要であった。しかし、低仕事関数金属は酸化されやすく、扱いにくい物質であるために、電子デバイスに適用することの難しさも同広報で同時に指摘されている。

【0007】これを改善するために、特開平5-121172号公報では、比較的安定で安価な金属であるアルミニウムに、低仕事関数金属であるリチウムを添加して安定化した合金を電子注入層とする事で、効率が良い電子注入層を作製している。

【0008】しかし、特開平5-121172号公報で述べられている方法では、アルミニウム中のアルカリ金属濃度を0.1%以下に制御する必要があるが、アルミニウムとアルカリ金属の共蒸着は制御が困難である。このため、再現性が悪く、また装置の維持の困難さの問題からその生産性は極めて低いのが現状であった。

【0009】一方、電子注入効率に優れたアルカリ金属を安定に使用する為、特開平9-17574号公報では、アルカリ金属酸化物等の化合物を陰極と有機層との界面に挿入する手法が開示されている。しかし、アルカリ金属化合物は吸湿性が高く、材料として扱いづらく、また蒸着の際は脱ガスが起こりやすく成膜レートが不安定である為、制御性に問題が生じる。さらに、アルカリ金属化合物の反応性が高いために、蒸着ボートと反応してボートの腐食が起こってしまい、連続成膜が困難である。このような観点から量産に適用することは極めて難しいのが現状である。

【0010】また、特開2000-215983号公報では、高抵抗の無機電子注入層にアルカリ金属等の低仕事関数金属を含有させるものが公開されている。この公報における発明の実施の形態において、無機電子注入層の作製方法としてスパッタ法が好ましいと述べられている。しかし、実際にこの公報で開示されている材料系は、融点や取り扱いが困難である事などから、製造方法としてスパッタ法を用いる必要があるが、スパッタ法は有機膜にダメージを与える事が知られている。（sputter deposition of cathodes inorganic light emitting diodes, L.S.Hung, Journal of Applied Physics, Vol. 86 No. 8, pp4607-4612, 1999）このため、高効率である有機EL素子を作製する方法としては不適格である。

【0011】特開2000-235893号公報ではSi、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mgのカルコゲナイドまたはこれらの窒化物と、周期律表5A-8族の化合物を含有した無機薄膜層を正孔注入層、電子注入層に用いて効率が良い有機EL素子を作製する方法を開示している。しかし、ここで述べられている方法では、やはり特開2000-215983号公報と同様に、スパッタ法に伴う素子へのダメージが避けられない。またさらに、この公報で述べられている無機薄膜層は有機発光層の材料全てに対して良好であるわけではな

く、電子注入性が不足している。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子注入性に優れる高抵抗無機電子注入層によって、発光効率が高く、動作電圧が低く、寿命が長い有機EL素子を容易な製造方法で実現することである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

(1) 正孔注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、少なくとも前記有機層の1層は発光機能を有し、この発光機能を有する有機層と電子注入電極の間には、無機酸化物電子注入層を有し、この無機酸化物電子注入層は、第1成分として導電性金属酸化物を含有し、第2成分として仕事関数3eV以下の金属又は金属酸化物を1種類以上含有している有機EL素子。

(2) 前記第1成分の導電性金属酸化物は、酸化モリブデンである上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記第2成分は、アルカリ金属である上記

(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記無機酸化物電子注入層に含有される第2成分の含有量は1～70体積%である上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記第2成分の含有量は、第1成分と第2成分の金属成分総計に対し0.1～16質量%である上記

(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板上に正孔注入電極と電子注入電極とを有し、これらの電極間に1層以上の有機層を有し、少なくとも前記有機層の1層は発光機能を有しており、前記電子注入電極と前記有機層との間に金属酸化物層を有し、この金属酸化物層には第1成分として導電性金属酸化物、好ましくは酸化モリブデンを含有し、第2成分として仕事関数3.0eV以下の金属または金属酸化物を1種類以上含有しているものである。

【0015】このように、第1成分が酸化モリブデン等の導電性金属酸化物層に、第2成分として低仕事関数の金属を含有させることで、電子注入効率が良くなり、発光効率が向上し、駆動電圧が低下する。

【0016】第1成分として金属酸化物、第2成分として低仕事関数の金属を含有させる理由は、無機電子注入層を高抵抗化し、ホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを形成するためである。このように、電子の導通パスを有し、ホールをブロックできる無機電子注入層を有機層と電子注入電極の間に配置することで、発光層へ電子を効率良く注入する事ができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

【0017】金属酸化物に低仕事関数金属を混合するこ

とは、反応性が高い低仕事関数金属を安定化させる目的がある。さらに、電子注入電極となる金属（アルミニウム等）と有機層は密着性が悪く、有機EL素子駆動に伴う発熱等で容易に膜剥離を引き起こすため、信頼性が悪いという問題があった。ここに、金属酸化物を無機電子注入層として用いることで、上記剥離の問題も解決される。

【0018】無機酸化物電子注入層に用いる金属酸化物は絶縁性、導電性を問わず上記問題を解決する。しかし、絶縁性の場合、駆動電圧の上昇が起こりうるため、好ましくは導電性金属酸化物を用いる方が電子注入効率を高める効果大きい。

【0019】本発明における導電性金属酸化物とは、好ましくは比抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とし、また、上記、高抵抗無機電子注入層の観点から、好ましくは $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有するものである。

【0020】導電性金属酸化物としては酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )、酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化第二銅( $\text{CuO}$ )、および第一酸化チタン( $\text{TiO}$ )から選択されるいずれかの酸化物が好ましい。さらにその中でも、抵抗加熱蒸着が容易であり、また取り扱いが簡易な材料として、酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )が特に好ましい。

【0021】また、酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )は、正八面体構造が連なった平面構造を有しており、アルカリ金属等低仕事関数金属が挟み込まれ、安定化する働きが有と考えられる。

【0022】なお、上記の酸化物は必ずしも化学量論組成である必要は無く、多少偏倚していても良い。また、上記の酸化物を組み合わせても良い。組み合わせる場合のそれぞれの量比は必要に応じて調整すれば良い。

【0023】第2成分である仕事関数3eV以下の金属としては、K、Cs、Rb、Na、Sr、Li、Ba、Eu、Yb、Ce、Pr、Sm、I、およびCaが挙げられるが、効果の観点からはLi、Na、K、Rb、およびCsのアルカリ金属が好ましい。第2成分の仕事関数は3eV以下、特に2.5eV以下である。その下限としては小さいほど好ましく、特に限定されるものではないが、通常2.0eV程度である。

【0024】この無機酸化物電子注入層における第2成分は、全成分に対して1～70体積%、特に30～60体積%含有されていることが好ましい。含有量が1体積%以下では第2成分による駆動電圧低下の効果が少なく、70体積%以上では金属酸化膜による密着性向上の効果が少なくなり、信頼性が悪くなる。また、第2成分として金属酸化物を用いた場合、駆動電圧が増大してしまう。

【0025】また、第2成分の含有量は、第1成分と第2成分の金属成分の総計に対しは、好ましくは0.1～

16質量%、特に4~12質量%である。

【0026】第2成分は膜中に均一に存在している必要はなく、膜厚方向に対して傾斜組成となってもよい。この場合、有機層側に第2成分が多く存在するようにするとよい。なお、全体の組成は上記範囲内であるようにする必要がある。

【0027】さらに、無機酸化物電子注入層には、第三成分として、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)等、比抵抗 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の金属を含有していてもよい。この場合、無機酸化物電子注入層全体の抵抗率が $10^8\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲となるように含有量を調整すればよい。

【0028】第三成分を含有させることにより抵抗率を制御できることから、無機酸化物電子注入層の注入性の制御が行え、有機EL素子の駆動電圧を低下することができる。

【0029】無機酸化物電子注入層の膜厚としては、好ましくは、0.3~30nm、より好ましくは1~10nmである。膜厚がこれより薄いと、無機酸化物電子注入層の効果が十分ではなくなり、これより厚いと駆動電圧の上昇が顕著になる。

【0030】上記無機酸化物電子注入層の作製方法はスパッタ法、EB蒸着法、イオンプレーティング法、抵抗加熱蒸着法等が考えられるが、有機EL素子に与えるダメージを考慮して、抵抗加熱蒸着法を用いた多元蒸着源による共蒸着が好ましい。共蒸着の際は、金属酸化物の形成のために、酸素をチャンバーに導入した反応性蒸着を行ってもよい。

【0031】本発明の有機EL素子は、例えば、図1に示すように基板1/正孔注入電極2/無機高抵抗正孔注入層3/正孔注入輸送層4、第1の発光層5a/第2の発光層5b、電子注入輸送層6/無機酸化物電子注入層7/電子注入電極8/保護膜9とが順次積層された構成である。また、基板1側に電子注入電極8が形成されている逆積層としてもよい。積層構成は、要求される性能や仕様などにより最適な積層構成とすればよい。有機層は、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等が積層された複数層構成としてもよいし、発光層に電子注入輸送機能、正孔輸送機能などを持たせた単層構成としてもよい。

【0032】正孔注入電極材料は、正孔注入層等へ正孔を効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV~5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )および酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{SnO}_2$ の混合比は、1~20

質量%、さらには5~12質量%が好ましい。また、 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{ZnO}$ の混合比は、通常、12~32質量%程度である。

【0033】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400~700nmの波長の光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0034】電極の厚さは、50~500nm、特に50~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0035】電子注入電極は、無機電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、PdおよびNi、特にAl、Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0036】これら電子注入電極の厚さは、電子を無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50~500nm程度とすればよい。

【0037】さらに、有機EL素子を大気中の水分などから保護するため、保護層を設けると、素子中に発生する暗点(ダークスポットと呼ぶ)の発生に伴う劣化を抑制することができる。保護膜は、SiN、SiON、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等水分阻止能が高い膜が好ましい。

【0038】保護膜の形成方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法等が考えられるが、低温で形成可能で、段差被覆性が良好であるプラズマCVD法が好ましい。

【0039】また、有機EL素子を作製した後、素子を大気中に曝すことなく保護膜を形成することが好ましい。保護膜の厚さとしては特に制限されるものではないが、100~5000nmとするとよい。保護膜の厚さがこれより薄いと水分阻止能が低下し、これより厚いと保護膜の応力による膜剥離や有機EL素子の特性に影響を与えるようになってくる。

【0040】電子注入電極と保護膜とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50~500nm程度とすればよい。

【0041】次に、有機EL素子の有機物層について詳述する。

【0042】本発明にかかる有機EL素子は、少なくとも一方が透明な2つの電極の間に、少なくとも一層の有機発光層を備え、有機発光層は、少なくとも発光機能に

関与する1種または2種の化合物を含んでいる。

【0043】本発明にかかる有機EL素子において、少なくとも一層の有機発光層から発せられる光の波長はとくに限定されるものではないが、好ましくは、少なくとも一層の有機発光層が、少なくとも380ないし780nmの連続した発光スペクトルを有する白色発光を発するように構成されている。

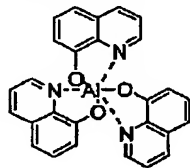
【0044】本発明において、少なくとも一層の有機発光層が、430nmないし650nm以下の連続した発光スペクトルを有する白色発光を発するように構成されていると、とくに好ましい。

【0045】本発明において、有機発光層は、正孔輸送性化合物もしくは電子輸送性化合物またはこれらの混合物であるホスト物質を含み、正孔および電子の注入機能、正孔および電子の輸送機能ならびに正孔および電子の再結合により、励起子を生成させる機能を有しており、電子的に比較的ニュートラルな化合物を含んでいることが好ましい。

【0046】有機発光層のホスト物質として用いられる正孔輸送性化合物としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体が挙げられ、さらに、トリフェニルジアミン誘導体が好ましく使用できる。

【0047】トリフェニルジアミン誘導体の例としては、テトラアリーラルベンジジン化合物（トリアリーレンジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）がとくに好ましい。

【0048】テトラアリーラルベンジジン化合物（TDP）の好ましい具体例は、以下のとおりである。



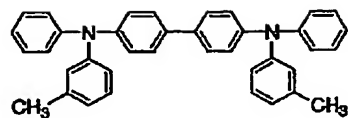
トリス(8-キノリノール) アルミニウム  
[Alq3]

【0054】本発明において、有機発光層は、正孔輸送性化合物もしくは電子輸送性化合物またはこれらの混合物であるホスト物質に、蛍光物質であるドーバントがドーブされた構造を有していることが好ましい。

【0055】また、本発明にかかる有機EL素子は、好ましくは、互いに積層された2層の有機発光層を備えている。2層の有機発光層を形成する場合には、それぞれに、異なった発光波長を有する蛍光物質をドーピングすることによって、広い発光波長帯域を確保し、また、発光色の色彩の自由度を向上させることができる。

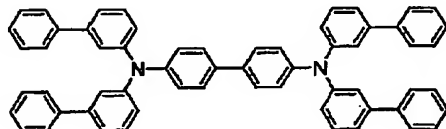
【0049】

【化1】



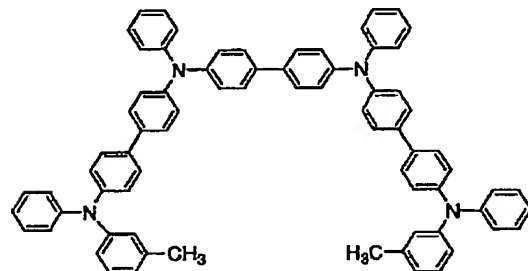
【0050】

【化2】



【0051】

【化3】



【0052】有機発光層のホスト物質として用いられる電子輸送性化合物としては、キノリン誘導体が好ましく使用することができ、さらには、8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、とくに、下式の構造を有するトリス（8-キノリナト）アルミニウム（Alq3）が好ましく使用される。また、フェニルアントラセン誘導体やテトラアリーラルエテン誘導体も、電子輸送性化合物として使用することができる。

【0053】

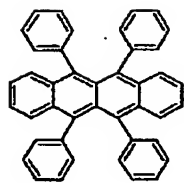
【化4】

【0056】本発明において、ドーバントとして含有させる蛍光物質としては、たとえば、特開昭63-264692号公報に開示された化合物、具体的には、ルブレン系化合物、クマリン系化合物、キナクリドン系化合物、ジシアノメチルピラン系化合物などの化合物よりなる群から選ばれる1種以上の化合物が好ましく使用できる。

【0057】本発明に好ましく使用できる蛍光物質の例を挙げると、以下のとおりである。

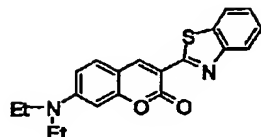
【0058】

【化5】

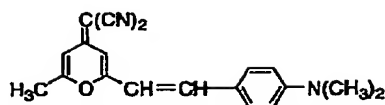


ルブレン

【0059】  
【化6】

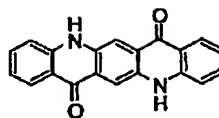


クマリン



4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン [DCM]

【0060】  
【化7】



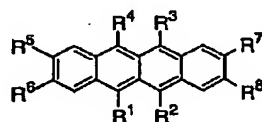
キナクリドン

【0061】  
【化8】

【0062】さらに、本発明においては、特開2000-26334号公報および特開2000-26337号公報に記載されているナフタセン系化合物も、ドーバントとして含有させる蛍光物質として、好ましく使用することができ、ルブレン系化合物、クマリン系化合物、キナクリドン系化合物、ジシアノメチルピラン系化合物などと併用することによって、有機EL素子の寿命を飛躍的に向上させることができる。

【0063】本発明において、ドーバントとして含有させる蛍光物質として、好ましく使用することのできるナフタセン系化合物は、式(I)で示される基本骨格を有している。

【0064】  
【化9】



(I)

【0065】式(I)において、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ非置換、または置換基を有するアルキル基、アリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基のいずれかを表す。また、好ましくはアリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基のいずれかである。

【0066】 $R^1 \sim R^4$  で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであってよく、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は、6～30のものが好ましく、置換基を有していても良い。

【0067】 $R^1 \sim R^4$  で表されるアリール基としては、好ましくはフェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、(1-, および2-)ナフチル基、アントリル基、(o-,

m-, p-)ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基等である。

【0068】 $R^1 \sim R^4$  で表されるアミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基等いずれでも良い。これらは、総炭素数1～6の脂肪族、および/または1～4環の芳香族炭素環を有することが好ましい。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビスジフェニルアミノ基、ビスナフチルアミノ基等が挙げられる。

【0069】 $R^1 \sim R^4$  で表される複素環基としては、ヘテロ原子としてO, N, Sを含有する5員または6員環の芳香族複素環基、および炭素数2～20の縮合多環芳香複素環基等が挙げられる。

【0070】 $R^1 \sim R^4$  で表されるアルケニル基としては、少なくとも置換基の1つにフェニル基を有する(1-, および2-)フェニルアルケニル基、(1, 2-, および2, 2-)ジフェニルアルケニル基、(1, 2, 2-)トリフェニルアルケニル基等が好ましいが、非置換のものであってもよい。

【0071】芳香族複素環基および縮合多環芳香複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。

【0072】 $R^1 \sim R^4$  が置換基を有する場合、これらの置換基のうちの少なくとも2つがアリール基、アミノ基、複素環基、アルケニル基およびアリーロキシ基のいずれかであることが好ましい。アリール基、アミノ基、複素環基およびアルケニル基については上記 $R^1 \sim R^4$ と同様である。

【0073】 $R^1 \sim R^4$  の置換基となるアリーロキシ基

としては、総炭素数6～18のアリール基を有するものが好ましく、具体的には（o-, m-, p-）フェノキシ基等である。

【0074】これら置換基の2種以上が縮合環を形成していてもよい。また、さらに置換されていても良く、その場合の好ましい置換基としては上記と同様である。

【0075】 $R^1 \sim R^4$ が置換基を有する場合、少なくともその2種以上が上記置換基を有することが好ましい。その置換位置としては特に限定されるものではなく、メタ、パラ、オルト位のいずれでも良い。また、 $R^1$ と $R^4$ 、 $R^2$ と $R^3$ はそれぞれ同じものであることが好ましいが異なってもよい。

【0076】また、 $R^1 \sim R^8$ のうちの少なくとも5種以上、より好ましくは6種以上が非置換または置換基を有するアルキル基、アリール基、アミノ基、アルケニル基または複素環基である。

【0077】 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ水素または置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、アミノ基およびアルケニル基のいずれかを表す。

【0078】 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ で表されるアルキル基としては、炭素数が1～6のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有していても良い。アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、

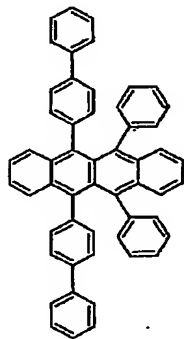
（n, i）プロピル基、（n, i, sec, tert）ーブチル基、（n, i, neo, tert）ーペンチル基等が挙げられる。

【0079】 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ で表されるアリール基、アミノ基、アルケニル基としては、上記 $R^1 \sim R^4$ の場合と同様である。また、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ は、それぞれ同じものであることが好ましいが、異なってもよい。

【0080】本発明において、ドーパントとして含有させる蛍光物質として、好ましく使用することのできる化合物には、たとえば、次のものが挙げられる。

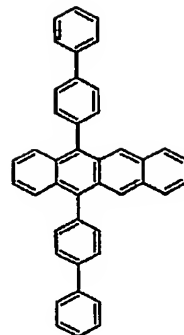
【0081】

【化10】



【0082】

【化11】



【0083】二層の有機発光層を設ける場合、各有機発光層が、2種以上のこれらの蛍光物質を含み、2種以上の蛍光物質が、異なった発光波長を有していることが好ましい。

【0084】本発明において、有機発光層におけるドーパントの含有量は、0.01～20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1～15重量%である。

【0085】本発明において、有機発光層の厚さはとくに限定されるものではなく、その好ましい厚さは、形成方法によっても異なるが、通常、5～500nm、さらに好ましくは、10～300nmである。

【0086】本発明において、二層以上の有機発光層を形成する場合、各有機発光層の厚さは、分子層一層分に相当する厚さから、有機発光層全体の厚さ未満の範囲にあり、具体的には、1～85nm、好ましくは5～60nm、さらに好ましくは5～50nmである。

【0087】本発明において、好ましくは、有機発光層は蒸着によって形成される。

【0088】本発明において、有機発光層を、蒸着によって形成する条件は、とくに限定されるものではないが、 $1 \times 10^{-4}$ パスカル以下で、蒸着速度を0.01～1nm/秒程度とすることが好ましい。

【0089】本発明において、好ましくは、有機発光層は、正孔輸送性化合物と電子注入輸送性化合物の混合物を含んでいる。

【0090】有機発光層が、正孔輸送性化合物と電子注入輸送性化合物の混合物を含んでいる場合には、キャリアのホッピング伝導パスが形成されるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入が起こり難くなり、したがって、有機発光層に含まれた化合物がダメージを受けることが防止されるので、素子の寿命を向上させることができるという利点がある。

【0091】さらに、蛍光物質からなるドーパントを、正孔輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の混合物を含んだ有機発光層に含有させることによって、有機発光層自体が有する発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長側に移行させるとともに、発光強

度を向上させ、さらには、有機EL素子の安定性を向上させることが可能になる。

【0092】有機発光層が、正孔輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の混合物を含んでいる場合、正孔輸送性化合物と電子注入輸送性化合物の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度にしたがって決定されるが、一般的には、質量比で、1/99～99/1、好ましくは、10/90～90/10、さらに好ましくは、20/80～80/20、最も好ましくは、40/60～60/40が選ばれる。

【0093】正孔輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の混合物を含む有機発光層を形成する場合には、正孔輸送性化合物と電子注入輸送性化合物を、異なる蒸着源に入れて、蒸発させ、共蒸着することが好ましいが、正孔輸送性化合物と電子注入輸送性化合物の蒸気圧が同程度あるいは非常に近い場合には、あらかじめ同じ蒸着源内で混合させておき、蒸着することもできる。

【0094】正孔輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の混合物を含む有機発光層を形成する場合、有機発光層内で、正孔輸送性化合物と電子注入輸送性化合物とが均一に混合していることが好ましいが、均一に混合していることは必ずしも必要でない。

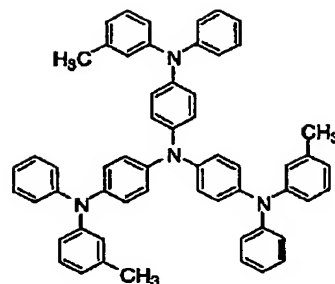
【0095】本発明において、有機物層は、好ましくは、少なくとも一層の有機発光層に加えて、正孔を安定的に輸送する機能を有する正孔輸送層、ならびに、電子を安定的に輸送する機能を有する電子輸送層を備えている。これらの層を備えることによって、有機発光層に注入される正孔や電子を増大させるとともに、有機発光層内に閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を向上させることが可能になる。

【0096】本発明において、正孔輸送層に、好ましく使用することができる化合物としては、例えば、テトラアリアルベンジジン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェンなどを挙げることができる。これらのうち、テトラアリアルベンジジン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、WO/98/30071号に記載されているトリアリアルアミン多量体（ATP）が、とくに好ましく使用することができる。

【0097】トリアリアルアミン多量体（ATP）の好ましい具体例は、以下のとおりである。

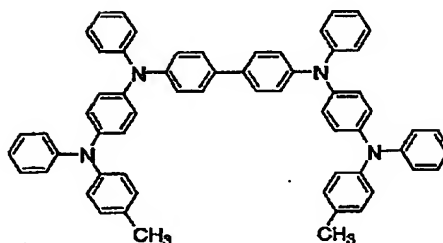
【0098】

【化12】



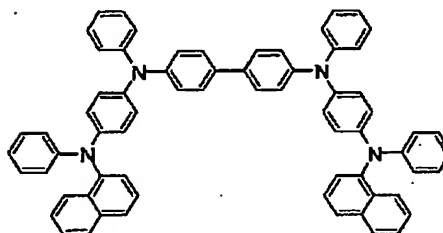
【0099】

【化13】



【0100】

【化14】



【0101】本発明において、さらには、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号一公報、特開平3-792号一公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号一公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1などに記載されている各種有機化合物も、正孔注入輸送層、正孔注入層および正孔輸送層に使用することができる。

【0102】本発明において、2種以上のこれらの化合物を併用してもよく、2種以上のこれらの化合物を併用する場合には、一層中に混合しても、また、2以上の層として、積層してもよい。

【0103】本発明において、正孔輸送層は、前記化合物を蒸着することによって形成することができる。蒸着によって、素子化する場合には、均一で、ピンホールのない1～10nm程度の薄膜を形成することができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視波長の光を吸収する化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による発光効率の低下を防止することができる。

【0104】本発明において、電子輸送層に、好ましく使用することができる化合物としては、たとえば、トリ



ス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)などの8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体などを挙げることができる。

【0105】本発明において、電子輸送層は、前記化合物を蒸着することによって形成することができる。

【0106】本発明において、有機発光層、正孔注入輸送層あるいは正孔注入層および正孔輸送層、ならびに、電子注入輸送層あるいは電子注入層および電子輸送層の各層を、蒸着によって形成する条件はとくに限定されるものではないが、 $1 \times 10^{-4}$ パスカル以下で、蒸着速度を $0.01 \sim 1$ nm/秒程度とすることが好ましい。各層は、 $1 \times 10^{-4}$ パスカル以下の減圧下で、連続して、形成されることが好ましい。 $1 \times 10^{-4}$ パスカル以下の減圧下で、連続して、各層を形成することによって、各層の界面に不純物が吸着されることを防止することができるから、高特性の有機EL素子を得ることが可能になるとともに、有機EL素子の駆動電圧を低下させ、ダークスポットが発生し、成長することを抑制することができる。

【0107】本発明において、有機発光層、正孔輸送層、電子輸送層に、2種以上の化合物を含有させる場合には、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して、共蒸着によって、有機発光層、正孔輸送層、電子注入輸送層、電子注入層あるいは電子輸送層を形成することが好ましい。

【0108】さらに、本発明の有機EL素子は、上記発光層と、他方の電極であるホール注入電極との間に、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有することが好ましい。

【0109】このように、ホールの導通パスを有し、電子をブロックできる高抵抗の無機ホール注入輸送層を有機層とホール注入電極の間に配置することで、発光層へホールを効率よく注入することができ、さらに発光効率が向上するとともに駆動電圧も低下する。このような高抵抗の無機ホール注入輸送層を用いることで、有機EL素子全体の膜厚を薄くすることができ、カラーフィルタ層の薄膜化と相俟って、極めて膜厚の薄い薄膜素子を得ることができる。

【0110】また、好ましくは高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分としてシリコンや、ゲルマニウム等の金属または半金属の酸化物を用い、これに仕事関数 $4.5$  eV以上、好ましくは $4.5 \sim 6$  eVの金属や、半金属および/またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化合物のいずれか1種以上を含有させて導電パスを形成することにより、ホール注入電極から発光層側の有機層へ効率よくホールを注入することができる。しかも、有機層からホール注入電極への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった

有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール注入層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

【0111】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ である。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したままホール注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。この場合、シート抵抗は4端子法等により測定することができる。

【0112】主成分の材料は、シリコン、ゲルマニウムの酸化物であり、好ましくは

$(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_3$ において  
 $0 \leq x \leq 1$ 、

$1.7 \leq y \leq 2$ 、2、好ましくは $1.7 \leq y \leq 1.99$ である。高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。 $y$ がこれより大きくても小さくてもホール注入機能は低下してくる傾向がある。組成は、例えばラザフォード後方散乱、化学分析等で調べればよい。

【0113】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、さらに主成分に加え、仕事関数 $4.5$  eV以上の金属(半金属を含む)の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化合物を含有することが好ましい。仕事関数 $4.5$  eV以上、好ましくは $4.5 \sim 6$  eVの金属は、好ましくはAu, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, PdおよびCoのいずれか1種または2種以上である。これらは一般に金属としてあるいは酸化物の形で存在する。また、これらの炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化合物であってもよい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。これらの含有量は好ましくは $0.2 \sim 40$  mol%、より好ましくは $1 \sim 20$  mol%である。含有量がこれより少ないとホール注入機能が低下し、含有量がこれを超えると電子ブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

【0114】上記金属または金属(半金属を含む)の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化合物は、通常、高抵抗の無機ホール注入輸送層中に分散している。分散粒子の粒径としては、通常、 $1 \sim 5$  nm程度である。この導体である分散粒子同士の間で高抵抗の主成分を介してホールを搬送するためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0115】高抵抗の無機ホール注入輸送層には、他

に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0116】なお、高抵抗の無機ホール注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0117】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0118】高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.3～100nm、より好ましくは1～100nm、特に5～30nm程度が好ましい。高抵抗の無機ホール注入輸送層がこれより薄くても厚くても、ホール注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0119】上記の高抵抗の無機ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記主成分と金属または金属酸化物等のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、主成分のターゲット上に上記金属または金属酸化物等の小片を配置し、両者の面積比を適当に調整することにより、組成を調整してもよい。

【0120】高抵抗の無機ホール注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO<sub>2</sub>を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0121】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

【0122】成膜時の基板温度としては、室温（25℃）～150℃程度である。

【0123】本発明の有機EL素子は、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有することにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダークスポットの発生を抑えることができ

る。

【0124】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえばSi、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができる。さらに、プラスチック等の樹脂材料、可撓性を有する材料を用いることもできる。基板材料は、好ましくはガラス基板、樹脂材料である。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0125】ガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用できる。

【0126】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0127】封止板の材料としては、上記基板と異なる材料を用いることも可能であるが、好ましくは基板材料と同様のもの、あるいは同等の熱膨張係数、機械強度を有するものである。

【0128】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。

【0129】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～30質量%、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0130】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0131】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0132】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0133】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0134】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0135】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0136】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0137】バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上に正孔注入電極と接する状態で形成される場合、正孔注入電極（ITO、IZO等）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0138】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0139】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、また交流駆動も可能である。印加電圧は、通常、2～30V程度である。

【0140】

【実施例】【実施例1】

（TPD/Alq/MoO<sub>3</sub>:Li/Al構造）図2に示すように、ガラス基板1上に、正孔注入電極2であるITO透明導電膜100nmを形成した。この基板1に超音波洗浄を10分実施した後、純水でリンスした。その後、オープンにて110℃で8時間以上ベークを行った。このITO付基板にUV/O<sub>3</sub>洗浄を行った後、真空装置に導入し槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0141】正孔注入有機層4としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）を20nm、発光層

5としてトリス（8-キノリラト）アルミニウム100nmを順次抵抗加熱蒸着法にて形成した。

【0142】次に、無機酸化物電子注入層7として、MoO<sub>3</sub>とLiを抵抗加熱法による共蒸着にて5nm形成した。このとき、MoO<sub>3</sub>とLiの成膜レートを共に0.1nm/secとして、体積比1:1の比率で蒸着した。Liの蒸着源には、Al-20at%Li合金を用いて、Liのみが蒸発するようにパワーのコントロールを行なった。

【0143】その後、アルミニウムの電子注入電極8を抵抗加熱法にて150nm形成し、最後にSiNの保護膜9を200nm形成して有機EL素子を得た。

【0144】また、成膜の安定性を見るために、電子注入層形成において、素子作製時の成膜回数に換算して100回に相当する膜厚分の成膜を実施したが、蒸着の材料ポートの変質は見られず、また成膜時の脱ガスも起こらず安定した成膜が行なえた。

【0145】製膜された電子注入層のX線回折結果を図3に示す。図から明らかなように、膜内に結晶はみられず、アモルファス状態になっていることがわかる。

【0146】このようにして作製した有機EL素子において、電気特性を測定したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が5.7V、輝度が320cd/m<sup>2</sup>であった。

【0147】【実施例2】無機電子注入層として酸化モリブデン：リチウムの最適な組成を求めた。酸化モリブデン：リチウム組成を体積比で10:0、10:1、5:1、1:1、1:3、1:6、1:25と変化させ、ほかは実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

【0148】このようにして得られたサンプルの駆動電圧特性を測定した。結果を図4に示す。

【0149】図4から、リチウムが含まれないところでは駆動電圧が大きく悪化していることがわかる。また、リチウム濃度が多すぎ、70体積%を超えると、素子のリークが観察され歩留まりが極めて悪くなった。

【0150】以上の結果より、酸化モリブデン中にリチウムが極少量でも入ることで、駆動電圧を低下させる効果が見られ、酸化モリブデン：リチウムの最適濃度範囲は1体積%から体積70%であることがわかる。また、第2成分の含有量は、第1成分と第2成分の金属成分の総計に対しては、0.1～16質量%が好ましいことがわかる。

【0151】【実施例3】無機電子注入層として酸化モリブデン：酸化リチウムの最適な組成を求めた。酸化モリブデン：酸化リチウムは、蒸着時に酸素を流し、真空度を1×10<sup>-2</sup>Paに調整し、リチウムを成膜中に酸化することで、形成した。酸化モリブデン：酸化リチウム組成を体積比で10:0、10:1、5:1、1:1、1:3、1:6、1:25と変化させたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

【0152】このようにして得られたサンプルの駆動電圧特性を測定した。結果を図5に示す。

【0153】図5から明らかなように、実施例3と同様に、酸化リチウムが含まれないところでは駆動電圧が大きく悪化している。また、酸化リチウム濃度が多すぎると、無機電子注入層が絶縁化する為に、駆動電圧が上昇した。従って駆動電圧の上昇を抑制するためにはリチウム濃度70体積%以下が好ましい。

【0154】また、電子注入層の形成に際し、 $\text{MoO}_3$ とLiの共蒸着を行わず、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ の複合酸化物を用い単独の蒸着ポートにて形成したほかは、上記と同様にして有機EL素子を作製した。得られたサンプルについて上記と同様に評価したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0155】〔実施例4〕

(ITO/TPD/Alq/MoO<sub>3</sub>:Na/Al構造) 無機電子注入層として、MoO<sub>3</sub>とNaを共蒸着で5nm形成したほかは実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0156】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が5.9V、輝度300cd/m<sup>2</sup>となった。

【0157】〔実施例5〕

(ITO/TPD/Alq/MoO<sub>3</sub>:Cs/Al構造) 無機電子注入層として、MoO<sub>3</sub>とCsを共蒸着で5nm形成したほかは実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0158】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が6.0V、輝度290cd/m<sup>2</sup>となった。

【0159】また、実施例1、4、5の有機EL素子は、連続駆動による輝度半減寿命がいずれも3000時間(at100cd/m<sup>2</sup>換算)以上であり、十分な寿命を有していた。

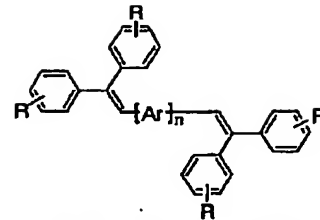
【0160】〔実施例6〕

(ITO/GeO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ジスチルアアリーレン誘導体+3%ジスチルアアリーレンアミン誘導体/MoO<sub>3</sub>:Li/Al構造) 正孔注入電極ITO上に、無機正孔注入層としてGeO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(スパッタターゲット組成85:15mol%)1nmを形成した。

【0161】次に、有機発光層に、ホスト物質として下記の化15で示されるジスチルアアリーレン誘導体に、同じくドーパント物質として下記の化16で示されるジスチルアアリーレンアミン誘導体が3体積%添加され、膜厚が100nmの有機発光層を抵抗加熱共蒸着にて形成した。

【0162】

〔化15〕



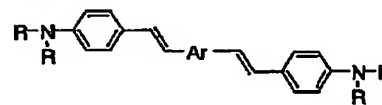
IDB120: ジスチルアアリーレン誘導体

Ar: アアリール基 CH<sub>2</sub>

R: 置換基 CH<sub>3</sub>等

【0163】

〔化16〕



IDB102: ジスチルアアリーレン誘導体-アミン誘導体

Ar: アアリール基 CH<sub>2</sub>

R: 置換基 CH<sub>3</sub>等

【0164】次に、無機電子注入層を、実施例1と同様に、MoO<sub>3</sub>とLiの共蒸着で5nm形成し、アルミ陰極を150nm形成し、有機EL素子を作製した。

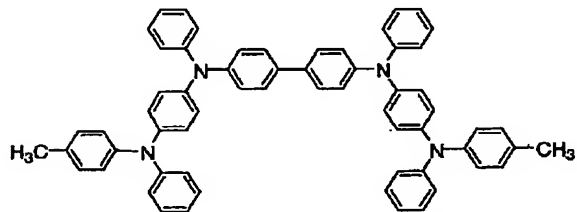
【0165】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が12.4V、輝度350cd/m<sup>2</sup>であった。

【0166】〔実施例7〕実施例1において、Liに代えて、K、Rbをそれぞれ用いたところほぼ同様な結果が得られた。

【0167】〔実施例8〕実施例1において、ITO電極形成後、抵抗加熱蒸着法により、下記構造のATPを100nm成膜し、正孔注入層とした。

【0168】

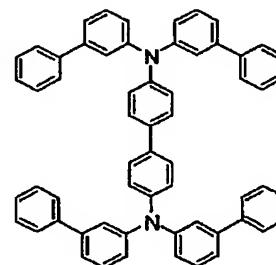
〔化17〕



【0169】次いで、同様にして下記構造のTPDを10nm成膜し、正孔輸送層とした。

【0170】

〔化18〕

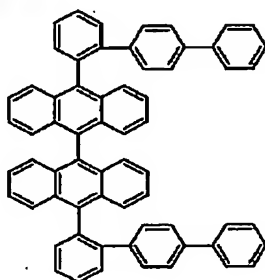


【0171】次に、第1の発光層として、下記構造のアントラセン誘導体：TPD：ルブレンを、体積比7.5：2.5：0.3となるように、膜厚20nmの厚さに共蒸着した。

【0172】

【化19】

アントラセン誘導体



【0173】次に、第2の発光層として、ホスト物質に上記アントラセン誘導体とTPDを、ドーパント物質として実施例6の化16で示されるジスチリルアリーレンアミン誘導体を、それぞれ体積比で7.5：2.5：0.2となるように、膜厚が40nmに成膜した。

【0174】さらに、第3の発光層として、上記アントラセン誘導体を膜厚20nmに成膜した。

【0175】次に、電子注入輸送層として、Alq3を膜厚10nm成膜し、無機電子注入層を、実施例1と同様に、MoO<sub>3</sub>とLiの共蒸着で5nm形成し、アルミ陰極を150nm形成して、有機EL素子を作製した。

【0176】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が6.7V、輝度840cd/m<sup>2</sup>であった。

【0177】この素子を、85℃にて100時間保存した後、同様にして発光輝度を測定したところ輝度低下率は5%以下であり、目立った劣化は観測されなかった。

【0178】〔実施例9〕実施例1において、ITO電極形成後、スパッタ法により、GeO<sub>2</sub>：In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（スパッタターゲット組成85：15mol%）を1nm成膜し、正孔注入輸送層とした。

【0179】次に、第1の発光層として、アントラセン誘導体：TPD：ルブレンを、体積比7.5：2.5：0.3となるように、膜厚20nmの厚さに共蒸着した。

【0180】次に、第2の発光層として、ホスト物質にアントラセン誘導体とTPDを、ドーパント物質として実施例6の化16で示されるジスチリルアリーレンアミン誘導体を、それぞれ体積比で7.5：2.5：0.2となるように、膜厚が40nmに成膜した。

【0181】さらに、第3の発光層として、上記アントラセン誘導体を膜厚20nmに成膜した。

【0182】次に、電子注入輸送層として、Alq3を膜厚10nm成膜し、無機電子注入層を、実施例1と同様に、MoO<sub>3</sub>とLiの共蒸着で5nm形成し、アルミ陰極

を150nm形成して、有機EL素子を作製した。

【0183】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が4.3V、輝度900cd/m<sup>2</sup>であった。

【0184】この素子を、85℃にて100時間保存した後、同様にして発光輝度を測定したところ輝度変化率は10%以下であり、目立った劣化は観測されなかった。

【0185】〔比較例1〕

（ITO/TPD/Alq/A1構造）無機電子注入層を形成しない以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0186】得られた素子を実施例12と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が8.7V、輝度210cd/m<sup>2</sup>であった。これは、無機電子注入層を形成しないため、駆動電圧が上昇し、輝度が低下したものと考えられる。

【0187】〔比較例2〕

（ITO/TPD/Alq/Mg/A1構造）無機電子注入層として、Mgを5nm形成した以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0188】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が7.6V、輝度300cd/m<sup>2</sup>となり、駆動電圧が高くなった。また、連続駆動における輝度半減寿命も高々150時間（at100cd/m<sup>2</sup>）程度であった。

【0189】これは、金属と有機層との密着性が悪いため、無機電子注入層が駆動時の熱により剥離し、寿命が悪化していると考えられる。従って、金属酸化物中に低仕事関数金属を含有することは、膜の密着性を高める意味で極めて効果が高いことがわかる。

【0190】〔比較例3〕

（ITO/GeO<sub>2</sub>：In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IDE120+3%IDE102/MoO<sub>3</sub>：Mg（1：1）/A1）電子注入層として、MoO<sub>3</sub>とMg（仕事関数3.7eV）を抵抗加熱法により共蒸着（体積比1：1）し、5nmの膜厚に形成したほかは実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

【0191】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が13.7V、輝度11cd/m<sup>2</sup>となった。

【0192】実施例5と比較して、輝度が低く、また駆動電圧も高いことから、MoO<sub>3</sub>に添加する低仕事関数金属は、3eV以下が好ましいことがわかる。

【0193】〔比較例4〕

スパッタ無機電子注入層

（ITO/GeO<sub>2</sub>：In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IDE120+3%IDE102/Li<sub>2</sub>O：RuO<sub>2</sub>/A1構造）

【0194】電子注入層として、Li<sub>2</sub>O：RuO<sub>2</sub>（30：70mol%）ターゲットにより下記条件のスパ

ッタ法にて1nmを形成したほかは実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

スパッタ条件：

圧力：0.15Pa

投入電力：0.76W/cm<sup>2</sup>

スパッタガス：Kr 8cc/min

基板間距離：90mm

【0195】得られた素子を実施例1と同様に評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧15.7V、輝度10cd/m<sup>2</sup>であった。

【0196】実施例6と比較して、スパッタダメージにより、輝度が低くなり、また駆動電圧も高くなった。

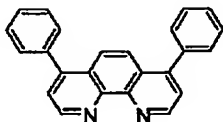
【0197】〔比較例5〕

(実施例9電子注入層対照構造) 無機電子注入層として、Mo<sub>3</sub>Liの代わりに、下記構造のバソフェナントロリン(BPhen)をLiと共蒸着により20nm形成した以外は実施例9と同様にして有機EL素子を作製した。

【0198】

【化20】

BPhen



【0199】得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電圧が4.3V、輝度1000cd/m<sup>2</sup>となった。

【0200】この素子を、85℃にて100時間保存した後、同様にして発光輝度を測定したところ輝度低下率は50%以上であった。これは、有機物質であるBPhenがアルカリ金属と配位結合し、結晶化したためであると考えられる。従って、アルカリ金属との共蒸着は、

熱的安定性が高い無機物質が好ましいことがわかった。

【0201】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電子注入電極と有機層の密着性が向上し、その結果素子寿命が向上する。また密着性の向上と同時に駆動電圧の低下と発光効率を向上させることができる。しかも、簡易な方法で取り扱いが容易な材料系にて製造することができ、工程が簡単で、製造コストも低くすることができる。本発明により高効率の有機ELが簡易に製造できるので、各種表示デバイスへの応用も容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】実施例1の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図3】実施例1で成膜した電子注入電極のX線回折結果を示した図である。

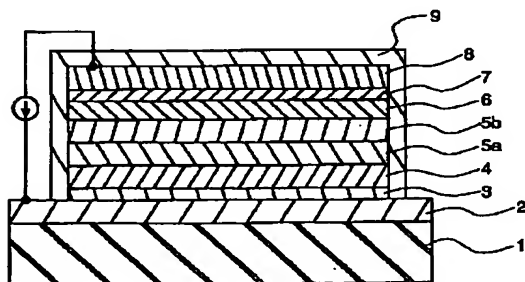
【図4】実施例2のLi濃度/駆動電圧特性の測定結果を示したグラフである。

【図5】実施例3のLi濃度/駆動電圧特性の測定結果を示したグラフである。

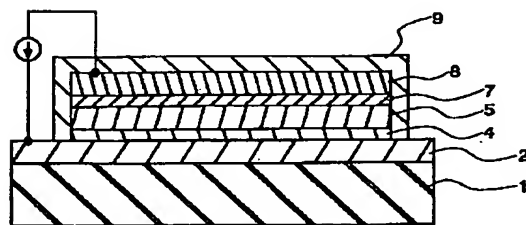
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 正孔注入電極
- 3 高抵抗の無機正孔注入層
- 4 正孔注入層
- 5 発光層
- 5a 第1の発光層
- 5b 第2の発光層
- 6 電子注入層
- 7 無機酸化物電子注入層
- 8 電子注入電極

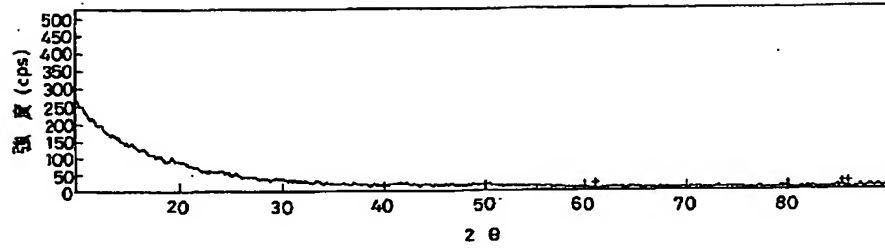
【図1】



【図2】

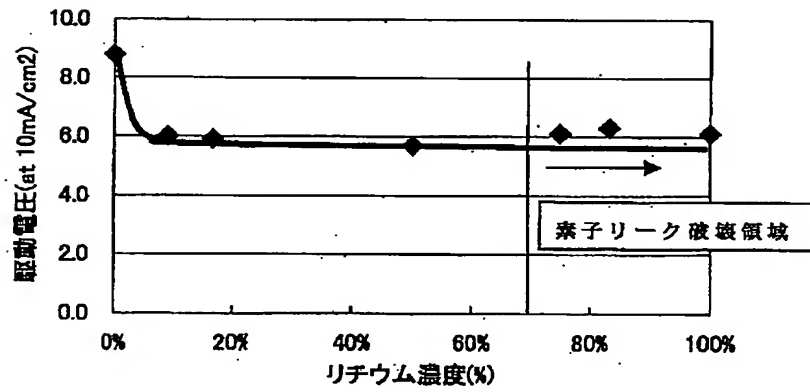


【図3】



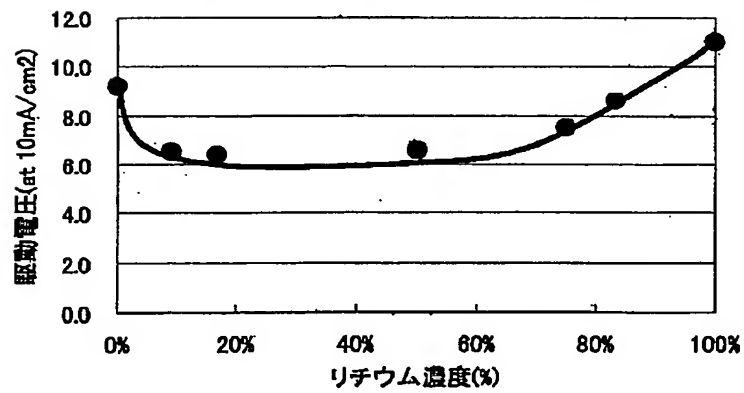
【図4】

酸化モリブデン:リチウム 組成と駆動電圧



【図5】

酸化モリブデン:酸化リチウム 組成と駆動電圧



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB04 AB06 AB13  
AB15 AB18 BB01 BB06 CA01  
CA05 CA06 CB01 DA00 DB03  
EB00 FA01 FA02



(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Patent Application Publication No. 2002-367784 (P2002-367784A)

(43) Publication Date: December 20, 2002

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	Identification Symbol	F1	Theme Code (Reference)
H05B 33/22		H05B 33/22	A 3K007
			B
			D
33/14		33/14	B

Request for Examination: Not Requested Number of Claims: 5 OL (16 Pages in Total)

(21) Patent Application No. 2001-176037 (P2001-176037)

(22) Patent Application Date: June 11, 2001

(71) Applicant: 000003067

TDK Corporation

1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Keisuke Watanabe

c/o TDK Corporation

1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Michio Arai

c/o TDK Corporation

1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

(74) Agent: 100082865

Attorney Yoichi Ishii

continuing to the last page

(54) [Title of the Invention] Organic EL element

(57) [Abstract]

[Problem]

It is an object of the present invention to provide an organic EL element having element reliability such as suppression of element leak accomplished by using an insulating layer or a resistive layer as a hole injection layer. In addition, the organic EL element has high reliability and low drive voltage by preventing the drive voltage from rising, which is a defect of the insulating layer or the resistive layer.

[Means for Solving the Problem]

An organic EL element includes: a hole injection electrode 2; an electron injection electrode 8; and one or more kinds of organic layers 4, 5 and 6 between these electrodes, wherein at least the organic layer 5 of the organic layers has a light emitting function, an inorganic oxide electron injection layer 7 is provided between the organic layer 5 having

the light emitting function and the electron injection electrode 8, the inorganic oxide electron injection layer 7 contains molybdenum oxide as a first component and one or more kinds of metal or metal oxide having a work function of 3 eV or less as a second component.

**[Scope of Claim]**

**[Claim 1]**

An organic EL element comprising: a hole injection electrode; an electron injection electrode; and one or more kinds of organic layers between these electrodes, wherein at least one of the organic layers has a light emitting function, an inorganic oxide electron injection layer is provided between the organic layer having the light emitting function and the electron injection electrode, the inorganic oxide electron injection layer contains conductive metal oxide as a first component and one or more kinds of metal or metal oxide having a work function of 3 eV or less as a second component.

**[Claim 2]**

An organic EL element according to Claim 1, wherein the conductive metal oxide as the first component is molybdenum oxide.

**[Claim 3]**

An organic EL element according to Claim 1 or 2, wherein the second component is alkali metal.

**[Claim 4]**

An organic EL element according to any one of Claims 1 to 3, wherein the content of the second component contained in the inorganic oxide electron injection layer is 1 to 70 volume%.

**[Claim 5]**

An organic EL element according to any one of Claims 1 to 4, wherein the content of the second component is 0.1 to 16 mass% with respect to the total content of the metal component of the first component and the second component.

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technical Field of the Invention]**

The present invention relates to an organic electroluminescence element (organic EL element) using an organic material which emits light by recombination of holes and electrons.

**[0002]**

**[Prior Art]**

Recently, there has been a growing request for a flat panel display in view of reduction of occupied area; thus, a device using an electroluminescence element (hereinafter abbreviated to an EL element) which is lightweight and does not need a backlight has attracted notice. There is an organic EL element and an inorganic EL element in an EL element. An organic EL element has an advantage of being driven at low voltage of approximately 20 V, which is different from an inorganic element.

[0003]

As a structure of the organic EL element, there is a two layer structure in which a layer for injecting and transporting holes and a layer both for organic light emission and for injecting and transporting electrons are provided between a hole injection electrode and an electron injection electrode. Alternatively, there is a two layer structure in which a layer both for organic light emission and for injecting and transporting holes and a layer for injecting and transporting electrons are provided, or the like.

[0004]

In addition, as a structure of two or more layers, there is a structure of a hole injection and transportation layer, an organic light emitting layer, and an electron injection and transportation layer. Alternatively, a single layer structure in which a light emitting layer, a hole injection and transportation layer, and an electron injection and transportation layer are included in one layer is also known.

[0005]

Accordingly, in these organic EL elements, an injection layer for injecting and transporting holes and electrons efficiently to an organic light emitting layer is needed in order to obtain practical brightness with practical electric power.

[0006]

In order to inject electrons efficiently with a conventional element, as described in Japanese Patent Application Publication No. 63-295695, it is necessary to use metal of low work function typified by alkali metal. However, at the same time, difficulty in applying it to an electronic device is also noted in the same publication since the metal of low work function is easy to be oxidized and difficult to be used.

[0007]

In order to improve the above problem, in Japanese Patent Application Publication No. 5-121172, an electron injection layer is formed of an alloy which is stabilized by adding lithium, which is metal of low work function, to aluminum, which is comparatively stable and inexpensive metal; thus, the electron injection layer has high efficiency.

[0008]

However, in the method described in Japanese Patent Application Publication No.

5-121172, it is necessary to control concentration of alkali metal in aluminum to 0.1 % or less; nevertheless, co-evaporation of aluminum and alkali metal is difficult to be controlled. Therefore, there is a problem that reproducibility is not good and it is difficult to maintain a device; thus, under present circumstances, the productivity is extremely low.

[0009]

Meanwhile, in Japanese Patent Application Publication No. 9-17574, a method for interposing a compound such as alkali metal oxide in the interface between a cathode and an organic layer is disclosed in order to stably use alkali metal with high electron injection efficiency. However, an alkali metal compound has high hygroscopicity and difficult to be used as a material; further, it is easy to be degassed in evaporation and the rate of film formation is unstable; thus there is a problem of controllability. Furthermore, reactivity of the alkali metal compound is high; thus, the alkali metal compound reacts with an evaporation boat and the boat is corroded; therefore, it is difficult to deposit a film continuously. From the above described view point, it is extremely difficult to be applied to mass production under present circumstances.

[0010]

Furthermore, in Japanese Patent Application Publication No. 2000-215983, a method for mixing metal of low work function such as alkali metal in an inorganic electron injection layer with high resistance is disclosed. According to the embodiment mode of the invention in this publication, a sputtering method is preferable as the method for manufacturing the inorganic electron injection layer. As for the material actually disclosed in this publication, it is necessary to use a sputtering method as the manufacturing method considering the melting point and difficulty in using it. Nevertheless, a sputtering method is known to damage an organic film (sputter deposition of cathodes inorganic light emitting diodes, L. S. Hung, Journal of Applied Physics, Vol. 86 No. 8, pp4607-4612, 1999). Therefore, it is not deserved to be a method for manufacturing an organic EL element with high efficiency.

[0011]

In Japanese Patent Application Publication No. 2000-235893, a method for manufacturing an organic EL element with high efficiency by using an inorganic thin film layer including chalcogenide of Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, or Mg or nitride of these materials and a compound of 5A to 8 group of the periodic table as a hole injection layer and an electron injection layer is disclosed. However, as the same with Japanese Patent Application Publication No. 2000-215983, damage to an element by a sputtering method is unpreventable in the method described here. Furthermore, the

inorganic thin film layer described in this publication is not good to all materials of an organic light emitting layer and lacks electron injection properties.

[0012]

[Problem to be Solved by the Invention]

It is an object of the present invention to realize an organic EL element with high light emitting efficiency, low operating voltage, and a long lifetime by using an easy manufacturing method, in which a highly resistive inorganic electron injection layer superior in electron injection properties is used.

[0013]

[Means for Solving the Problem]

In other words, the above described object is accomplished by the structure of the present invention described below.

(1) An organic EL element includes: a hole injection electrode; an electron injection electrode; and one or more kinds of organic layers between these electrodes, wherein at least one of the organic layers has a light emitting function, an inorganic oxide electron injection layer is provided between the organic layer having the light emitting function and the electron injection electrode, the inorganic oxide electron injection layer contains conductive metal oxide as a first component and one or more kinds of metal or metal oxide having a work function of 3 eV or less as a second component.

(2) An organic EL element according to the above (1), wherein the conductive metal oxide of the first component is molybdenum oxide.

(3) An organic EL element according to the above (1) or (2), wherein the second component is alkali metal.

(4) An organic EL element according to any one of the above (1) to (3), wherein the content of the second component contained in the inorganic oxide electron injection layer is 1 to 70 volume%.

(5) An organic EL element according to any one of the above (1) to (4), wherein the content of the second component is 0.1 to 16 mass% with respect to the total content of the metal component of the first component and the second component.

[0014]

[Embodiment Mode]

An organic EL element of the present invention includes: a hole injection electrode and an electron injection electrode over a substrate; one or more organic layers between these electrodes, wherein a light emitting function is provided at least in one of the organic layers, a metal oxide layer is provided between the electron injection electrode and the organic layer, the metal oxide layer contains conductive metal oxide as a first

component, preferably molybdenum oxide, and contains one or more kinds of metal or metal oxide having a work function of 3.0 eV or less as a second component.

[0015]

As described above, metal of low work function is contained as a second component to a conductive metal oxide layer, a first component of which is molybdenum oxide or the like; therefore, electron injection efficiency and light emitting efficiency are improved and drive voltage is reduced.

[0016]

The reason for containing metal oxide and metal of low work function as a first component and a second component respectively is to make an inorganic electron injection layer highly resistive, block holes and form a conductive path for transporting electrons. As described above, an inorganic electron injection layer which has a conductive path of electrons and can block holes is provided between an organic layer and an electron injection electrode; therefore, electrons can be injected to a light emitting layer efficiently, thereby improving light emitting efficiency and reducing drive voltage.

[0017]

The object for mixing metal of low work function with metal oxide is to stabilize the metal of low work function with high reactivity. Besides, there has been a problem that the coherence between metal (aluminum or the like) to be an electron injection electrode and an organic layer is not good and it is easy for a film to be peeled due to a heat or the like in driving an organic EL element, which leads to a problem of low reliability. Here, the above problem of peeling is resolved by using metal oxide as an inorganic electron injection layer.

[0018]

Metal oxide used for an inorganic oxide electron injection layer resolves the above problem, whether it is insulative or conductive. However, drive voltage can rise if the metal oxide is insulative; thus, conductive metal oxide is preferably used to improve electron injection efficiency much more.

[0019]

In the present invention, conductive metal oxide is characterized in that the specific resistance is preferably  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$  or less; further, the specific resistance is preferably  $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  or more in view of the above highly resistive inorganic electron injection layer.

[0020]

As the conductive metal oxide, any one of molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ), vanadium oxide

( $V_2O_5$ ), tin oxide ( $SnO_2$ ), cupric oxide ( $CuO$ ), or titanium monoxide ( $TiO$ ) is preferably used. In particular, it is preferable to use molybdenum oxide ( $MoO_3$ ) as a material which is easy to perform resistance heating evaporation and easy to be used.

[0021]

In addition, it is considered that molybdenum oxide ( $MoO_3$ ) has a planer configuration with a chain of regular octahedral configurations and has a function of stabilization by interposing metal of low work function such as alkali metal.

[0022]

Note that composition of the above oxide is not necessarily a stoichiometric composition, and it can be deflected to a certain degree. Further, the above oxide may also be combined. Each quantitative ratio can be adjusted as necessary if combined.

[0023]

As the metal having a work function of 3 eV or less, which is a second component, K, Cs, Rb, Na, Sr, Li, Ba, Eu, Yb, Ce, Pr, Sm, I or Ca can be given. Li, Na, K, Rb, and Cs, which are alkali metal, are preferable in view of the effect. The work function of the second component is 3 eV or less, particularly 2.5 eV or less. As the lower limit, the smaller the better, it is not particularly limited; however, it is approximately 2.0 eV in general.

[0024]

A second component in an inorganic oxide electron injection layer is preferably contained in 1 to 70 volume%, more preferably 30 to 60 volume%, with respect to the total component. If the content is 1 volume% or less, effect of reducing drive voltage due to a second component is lowered; conversely, if the content is 70 volume% or more, effect of improving coherency due to a metal oxide film is lowered, which leads to low reliability. In addition, if metal oxide is used as a second component, drive voltage rises.

[0025]

In addition, the content of the second component is preferably 0.1 to 16 mass%, particularly 4 to 12 mass%, with respect to the total content of the metal component of the first component and the second component.

[0026]

A second component does not necessarily exist uniformly in a film, and the composition may incline to a film thickness direction. In this case, it is preferable that a large quantity of second components exist in an organic layer side. Note that the total composition is necessarily set in the above range.

[0027]

In addition, as a third component, metal with specific resistance of which is  $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  or less such as aluminum (Al), titanium (Ti), tungsten (W), or molybdenum (Mo) may be contained in an inorganic oxide electron injection layer. In this case, the content is preferably adjusted so that the total specific resistance of the inorganic oxide electron injection layer is in the range of  $10^8$  to  $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ .

[0028]

Since specific resistance can be controlled by containing a third component, injection properties of an inorganic oxide electron injection layer can be controlled, and drive voltage of an organic EL element can be reduced.

[0029]

A film thickness of an inorganic oxide electron injection layer is preferably 0.3 to 30 nm, more preferably 1 to 10 nm. If the film is thinner, effect of the inorganic oxide electron injection layer can not be obtained sufficiently; conversely, if the film is thicker, drive voltage rises extremely.

[0030]

As a method for manufacturing the above inorganic oxide electron injection layer, a sputtering method, an EB evaporation method, an ion plating method, a resistance heating evaporation method, and the like can be given. Considering damage to an organic EL element, it is preferable that co-evaporation using multiple evaporation sources is performed by adopting the resistance heating evaporation method. In the co-evaporation, reactive evaporation in which oxygen is introduced to a chamber may be performed to form metal oxide.

[0031]

For example, as shown in FIG. 1, an organic EL element of the invention includes a substrate 1, a hole injection electrode 2, an inorganic highly resistive hole injection layer 3, a hole injection and transportation layer 4, a first light emitting layer 5a, a second light emitting layer 5b, an electron injection and transportation layer 6, an inorganic oxide electron injection layer 7, an electron injection electrode 8, and a protective film 9, each of which is laminated sequentially. Alternatively, reverse lamination in which the electron injection electrode 8 is formed in the substrate 1 side may be used. The most suitable laminated structure may be used depending on the required properties, the specification, and the like. An organic layer may be formed of multiple layers in which a hole injection and transportation layer, a light emitting layer, an electron injection and transportation layer, and the like are laminated. Alternatively, the organic layer may be formed of a single layer in which a function for injecting and transporting electrons, a function for transporting holes, and the like are provided in a



light emitting layer.

[0032]

As a material of a hole injection electrode, a material which can inject holes efficiently to a hole injection layer or the like is preferably used, and it is preferable that a material with a work function of 4.5 to 5.5 eV be used. Specifically, a material containing a main composition of indium oxide doped with tin (ITO), indium oxide doped with zinc (IZO), indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) or zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) is preferably used. The above oxide may be deflected to a certain degree from a stoichiometric composition. The mixture ratio of  $\text{SnO}_2$  to  $\text{In}_2\text{O}_3$  is preferably 1 to 20 mass%, more preferably 5 to 12 mass%. In addition, in IZO, the mixture ratio of  $\text{ZnO}$  to  $\text{In}_2\text{O}_3$  is approximately 12 to 32 mass% in general.

[0033]

An electrode in the light extraction side preferably has light transmittance to a light in an emission wavelength band, the wavelength of which is generally 400 to 700 nm, of 50 % or more, more preferably 80 % or more, particularly 90 % or more. If the light transmittance becomes too low, light emission itself from a light emitting layer is attenuated, and it becomes difficult to obtain required brightness as a light emitting element.

[0034]

The thickness of the electrode is preferably 50 to 500 nm; particularly, it is preferably in the range of 50 to 300 nm. In addition, the upper limit is not particularly limited; however, if it is too thick, there is a fear that the light transmittance is lowered, the electrode is peeled, or the like. If it is too thin, the effect can not be obtained sufficiently, and there is also a problem of film intensity during manufacture or the like.

[0035]

It is not necessary to particularly limit an electron injection electrode since it is combined with an inorganic electron injection and transportation layer and it does not necessarily have a low work function and electron injection properties; thus, general metal can be used. In particular, it is preferable to use one or more kinds of metal elements from Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, Pd and Ni, particularly from Al and Ag, in view of the conductance and ease of use.

[0036]

The electron injection electrode may have a thickness more than a certain thickness which can give electrons to an inorganic electron injection and transportation layer, and the thickness may be 50 nm or more, preferably 100 nm or more. In addition, the upper limit is not particularly limited; however, the film thickness is preferably

approximately 50 to 500 nm in general.

[0037]

Furthermore, if a protective layer is provided to protect an organic EL element from water in atmosphere or the like, deterioration due to a blind spot (referred to as a dark spot) generated in the element can be suppressed. As a protective film, it is preferable to use SiN, SiON, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or the like which is superior in preventing water.

[0038]

As a method for forming a protective film, an evaporation method, a sputtering method, a CVD method, and the like can be given. It is preferable to adopt a plasma CVD method by which deposition can be performed at low temperature and the step coverage of which is good.

[0039]

Further, it is preferable that a protective film be formed without exposing to atmosphere after an organic EL element is manufactured. The thickness of the protection film is not particularly limited; however, it is preferable to be 100 to 5000 nm. If the protective film is thinner, it becomes difficult to prevent water; conversely, if the protective film is thicker, there are problems of film peeling caused by the stress of the protective film and adverse effect on the characteristics of the organic EL element.

[0040]

The total thickness including an electron injection electrode and a protective film is not particularly limited; however, it is preferable to be approximately 50 to 500 nm in general.

[0041]

Next, an organic layer of an organic EL element will be described in detail.

[0042]

An organic EL element of this invention includes at least one organic light emitting layer between two electrodes at least one of which is transparent, wherein the organic light emitting layer at least contains one or two kinds of compounds contributing to a light emitting function.

[0043]

In an organic EL element of this invention, a wavelength of light emitted from at least one organic light emitting layer is not particularly limited; however, at least one organic light emitting layer is preferably formed so as to emit white light at least having a continuous emission spectrum of 380 to 780 nm.

[0044]

In this invention, it is particularly preferable that at least one organic light emitting layer

be formed so as to emit white light having a continuous emission spectrum of 430 to 650 nm or less.

[0045]

In this invention, an organic light emitting layer contains a host material such as a hole transporting compound, an electron transporting compound, or a mixture of these compounds and includes a function of injecting holes and electrons, a function of transporting holes and electrons, and a function of generating an exciton by recombination of holes and electrons. It is preferable that the organic light emitting layer contain a relatively neutral compound electronically.

[0046]

As a hole transporting compound used as a host material of an organic light emitting layer, a triazole derivative, an oxadiazole derivative, an imidazole derivative, a polyaryllalkane derivative, a byrazoline derivative, a byrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, an arylamine derivative, an amino-substituted chalcone derivative, an oxazole derivative, a styrylanthracene derivative, a fluorenone derivative, a hydrazone derivative, and a stilbene derivative can be given. Further, a triphenyldiamine derivative can be preferably used.

[0047]

As an example of the triphenyldiamine derivative, a tetraarylbenzidine compound (triaryldiamine or triphenyldiamine: TPD) is particularly preferable.

[0048]

A preferable specific example of the tetraarylbenzidine compound (TPD) is shown below.

[0049]

[Chemical formula 1]

[0050]

[Chemical formula 2]

[0051]

[Chemical formula 3]

[0052]

As an electron transporting compound used as a host material of an organic light emitting layer, a quinoline derivative is preferably used. Further, 8-quinolinol or a metal complex with a ligand of the derivative is preferably used. In particular, tris(8-quinolinato)aluminum (Alq3) having a structure represented by the following formula is preferably used. Furthermore, a phenylanthracene derivative or a tetraarylethene derivative can also be used as the electron transporting compound.

[0053]

[Chemical formula 4]

tris(8-quinolinol)aluminum [Alq3]

[0054]

In this invention, an organic light emitting layer preferably has a structure in which a host material such as a hole transporting compound, an electron transporting compound, or a mixture of these compounds is doped with a dopant which is a fluorophor.

[0055]

Further, an organic EL element of this invention is preferably provided with two organic light emitting layers laminated each other. In the case of forming two organic light emitting layers, each of the organic light emitting layers is doped with a fluorophor having a different emission wavelength; therefore, a broad emission wavelength band can be obtained and degree of flexibility in emission color can also increase.

[0056]

In this invention, for example, as a fluorophor which is contained as a dopant, a compound disclosed in Japanese Patent Application Publication No. 63-264692 is preferably used. Specifically, one or more kinds of compounds from a group of a rubrene compound, a coumalin compound, a quinacridon compound, a dicyanomethylbilane compound, and the like is preferably used.

[0057]

An example of a fluorophor preferably used in this invention is shown below.

[0058]

[Chemical Formula 5]

rubrene

[0059]

[Chemical Formula 6]

coumalin

[0060]

[Chemical Formula 7]

quinacridon

[0061]

[Chemical Formula 8]

4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-bilane [DCM]

[0062]

Further, as a fluorophor which is contained as a dopant, a naphthacene compound is also preferably used in this invention, which is described in Japanese Patent Application

Publication No. 2000-26334 and Japanese Patent Application Publication No. 2000-26337. A lifetime of an organic EL element is improved significantly by using the naphthacene compound with a rubrene compound, a coumalin compound, a quinacridon compound, a dicyanomethylpyran compound, or the like.

[0063]

The naphthacene compound preferably used as a fluorophor which is contained as a dopant in this invention has a basic skeleton represented by Formula (I).

[0064]

[Chemical Formula 9]

[0065]

In Formula (I), each of  $R^1$  to  $R^4$  represents any of an alkyl group, an aryl group, an amino group, a heterocyclic group, and an alkenyl group each of which is not substituted or each of which has a substituent. In addition, any of an aryl group, an amino group, a heterocyclic group, and an alkenyl group is preferable.

[0066]

An aryl group represented by  $R^1$  to  $R^4$  may be monocyclic or polycyclic, and also includes a fused ring or an aggregation of rings. The total number of carbons is preferably 6 to 30, and it may also have a substituent.

[0067]

As an aryl group represented by  $R^1$  to  $R^4$ , a phenyl group, a (o-, m-, p-) tolyl group, a pyrenyl group, a perylenyl group, a coronenyl group, a (1- and 2-) naphthyl group, an anthryl group, a (o-, m-, p-)biphenyl group, a terphenyl group, a phenanthryl group, or the like is preferable.

[0068]

An amino group represented by  $R^1$  to  $R^4$  may be any of an alkylamino group, an arylamino group, an aralkylamino group, and the like. These groups preferably have an aliphatic group in which the total number of carbons is 1 to 6 and/or 1 to 4 aromatic carbon rings. Specifically, a dimethylamino group, a diethylamino group, a dibutylamino group, a diphenylamino group, a ditolylamino group, a bisdiphenylamino group, a bisnaphthylamino group, and the like can be given.

[0069]

As a heterocyclic group represented by  $R^1$  to  $R^4$ , an aromatic heterocyclic group of 5 or 6 membered ring containing O, N, or S as a heteroatom, a fused polycyclic aromatic heterocyclic group in which the number of carbons is 2 to 20, and the like are given.

[0070]

As an alkenyl group represented by  $R^1$  to  $R^4$ , the followings are preferable: a (1- and 2-)

phenylalkenyl group, a (1,2- and 2,2-) diphenylalkenyl group, a (1,2,2-) triphenylalkenyl group each of which includes a phenyl group at least as one substituent, and the like. However, the alkenyl group may be a non substituted alkenyl group.

[0071]

As a an aromatic heterocyclic group and a fused polycyclic aromatic heterocyclic group, for example, a thienyl group, a furyl group, a pyrrolyl group, a pyridyl group, a quinolyl group, a quinoxalyl group, and the like are given.

[0072]

In the case where  $R^1$  to  $R^4$  have substituents, at least two of them are preferably any of an aryl group, an amino group, a heterocyclic group, an alkenyl group, and an aryloxy group. The aryl group, the amino group, the heterocyclic group, and the alkenyl group are as described in the above  $R^1$  to  $R^4$ .

[0073]

As an aryloxy group to be a substituent of  $R^1$  to  $R^4$ , an aryloxy group having an aryl group in which the total number of carbons is 6 to 18 is preferable; specifically, (o-, m-, p-) phenoxy group or the like is preferable.

[0074]

Two or more kinds of these substituents may also form fused rings. In addition, they may be further substituted. In this case, a preferable substituent is the same as the above substituent.

[0075]

In the case where  $R^1$  to  $R^4$  have substituents, at least two or more kinds of them preferably have the above substituents. The position to be substituted is not particularly limited, it may be any of meta position, para position, and ortho position. In addition, it is preferable that  $R^1$  be the same as  $R^4$ , and  $R^2$  be the same as  $R^3$ ; however, they may be different from each other.

[0076]

In addition, at least five or more kinds of  $R^1$  to  $R^8$ , more preferably six or more kinds of them, are alkyl groups, aryl groups, amino groups, alkenyl groups, or heterocyclic groups each of which is not substituted or each of which have a substituent.

[0077]

Each of  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$  represents any of an alkyl group, an aryl group, an amino group, and an alkenyl group each of which may have hydrogen or a substituent.

[0078]

As an alkyl group represented by  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$ , an alkyl group in which the number of carbons is 1 to 6 is preferable, and it may have a normal chain or branched

chain. As preferable specific examples of the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a (n, i) propyl group, a (n, i, sec, tert)-butyl group, a (n, i, neo, tert)-pentyl group, and the like are given.

[0079]

An aryl group, an amino group, and an alkenyl group represented by  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$  are as described in the above  $R^1$  to  $R^4$ . In addition, it is preferable that  $R^5$  be the same as  $R^6$ , and  $R^7$  be the same as  $R^8$ ; however, they may be different from each other.

[0080]

In this invention, for example, the following compound is preferably used as a fluorophor which is contained as a dopant.

[0081]

[Chemical Formula 10]

[0082]

[Chemical Formula 11]

[0083]

In the case of providing two organic light emitting layers, it is preferable that each of the organic light emitting layers contain two or more kinds of these fluorophors, and the two or more kinds of fluorophors have different emission wavelengths.

[0084]

In this invention, the content of a dopant in an organic light emitting layer is preferably 0.01 to 20 weight%, more preferably 0.1 to 15 weight%.

[0085]

In this invention, the thickness of an organic light emitting layer is not particularly limited, the preferable thickness is different depending on the formation method; however, it is preferably 5 to 500 nm in general, more preferably 10 to 300 nm.

[0086]

In this invention, in the case of forming two or more organic light emitting layers, each thickness of the organic light emitting layers is in the range of the thickness corresponding to the thickness of one molecular layer to the total thickness of the organic light emitting layers. Specifically, it is 1 to 85 nm, preferably 5 to 60 nm, more preferably 5 to 50 nm.

[0087]

In this invention, it is preferable that an organic light emitting layer be formed by evaporation.

[0088]

In this invention, the condition of forming an organic light emitting layer by performing

evaporation is not particularly limited; however, it is preferable that the condition be set to be  $1 \times 10^{-4}$  Pa or less and the evaporation rate be approximately 0.01 to 1 nm/sec.

[0089]

In this invention, it is preferable that an organic light emitting layer contain a mixture of a hole transporting compound and an electron injecting and transporting compound.

[0090]

In the case where an organic light emitting layer contains a mixture of a hole transporting compound and an electron injecting and transporting compound, a hopping conduction path of carriers is formed; thus, each carrier moves in a polarly predominant material while injection of carriers of opposite polarity becomes difficult to happen. Consequently, the compound contained in the organic light emitting layer is prevented from being damaged, resulting in the advantage of improving a lifetime of an element.

[0091]

Further, a dopant formed from a fluorophor is contained in an organic light emitting layer containing a mixture of a hole transporting compound and an electron injecting and transporting compound, thereby transforming emission wavelength characteristics of the organic light emitting layer itself and transferring an emission wavelength to a long wavelength side. In addition, emission intensity can be improved, and the stability of an organic EL element can also be improved.

[0092]

In the case where an organic light emitting layer contains a mixture of a hole transporting compound and an electron injecting and transporting compound, the mixture ratio of the hole transporting compound and the electron injecting and transporting compound is determined by each carrier mobility and each carrier concentration. In general, the mass ratio is 1/99 to 99/1, preferably 10/90 to 90/10, more preferably 20/80 to 80/20, most preferably 40/60 to 60/40.

[0093]

In the case of forming an organic light emitting layer containing a mixture of a hole transporting compound and an electron injecting and transporting compound, it is preferable that co-evaporation be performed by putting the hole transporting compound and the electron injecting and transporting compound into different evaporation sources and vaporizing them. However, in the case where the vapor pressure of the hole transporting compound and that of the electron injecting and transporting compound is almost the same or very approximate, evaporation may also be performed by mixing them in the same evaporation source in advance.

[0094]



In the case of forming an organic light emitting layer containing a mixture of a hole transporting compound and an electron injecting and transporting compound, it is preferable that the hole transporting compound and the electron injecting and transporting compound be mixed uniformly in the organic light emitting layer; however, they are not necessarily mixed uniformly.

[0095]

In this invention, an organic layer preferably includes a hole transportation layer having a function of transporting holes stably and an electron transportation layer having a function of transporting electrons stably as well as at least one organic light emitting layer. By including these layers, holes and electrons injected in the organic light emitting layer are increased and they are shut in the organic light emitting layer, thereby optimizing a recombination region and improving light emitting efficiency.

[0096]

In this invention, as an example of a compound that can be preferably used for a hole transportation layer, the followings are given: a tetraarylbenzisine compound (triaryldiamine or triphenyldiamine: TPD), aromatic tertiary amine, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, an oxadiazole derivative containing an amino group, polythiophene, and the like. In particular, a tetraarylbenzisine compound (triaryldiamine or triphenyldiamine: TPD) and a triarylamine polymer (ATP) described in WO/98/30071 are preferably used.

[0097]

A preferable specific example of the triarylamine polymer (ATP) is shown below.

[0098]

[Chemical Formula 12]

[0099]

[Chemical Formula 13]

[0100]

[Chemical Formula 14]

[0101]

In this invention, various organic compounds can also be used for a hole injection and transportation layer, a hole injection layer, and a hole transportation layer, which are described in Japanese Patent Application Publication No. 63-295695, 2-191694, 3-792, 5-234681, 5-239455, 5-299174, 7-126225, 7-126226, 8-100172, EP0650955A1, and the like.

[0102]

In this invention, two or more kinds of these compounds can be used together. In the

case of using two or more kinds of these compounds together, the compounds may be mixed in one layer or laminated as two or more layers.

[0103]

In this invention, a hole transportation layer can be formed by evaporating the above compound. In the case of forming an element by evaporation, a thin film of approximately 1 to 10 nm which is uniform and does not have a pinhole can be formed. Therefore, even if a hole injection layer is formed from a compound which has low ionization potential and absorbs light of visible wavelength, it is possible to prevent variation of emission color and deterioration of light emitting efficiency caused by resorption.

[0104]

In this invention, as an example of a compound that can be preferably used for an electron transportation layer, the followings are given: 8-quinolinol such as tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3), or an organometallic complex with the derivative as a ligand, an oxadiazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, and the like.

[0105]

In this invention, an electron transportation layer can be formed by evaporating the above compound.

[0106]

In this invention, the condition for forming each of an organic light emitting layer, a hole injection and transportation layer or a hole injection layer and a hole transportation layer, and an electron injection and transportation layer or an electron injection layer and an electron transportation layer by evaporation is not particularly limited. However, it is preferable that the condition be set to be  $1 \times 10^{-4}$  Pa or less and the evaporation rate be approximately 0.01 to 1 nm/sec. Each layer is preferably formed continuously under the reduced pressure of  $1 \times 10^{-4}$  Pa or less. It is possible to prevent impurities from being absorbed in the interface of each layer by forming each layer continuously under the reduced pressure of  $1 \times 10^{-4}$  Pa or less, thereby obtaining an organic EL element with fine properties, reducing drive voltage of the organic EL element, and suppressing generation and growth of dark spots.

[0107]

In this invention, in the case where two or more kinds of compounds are contained in an organic light emitting layer, a hole transportation layer, and an electron transportation layer, it is preferable to form the organic light emitting layer, the hole transportation layer, an electron injection and transportation layer, an electron injection layer, or the

electron transportation layer by co-evaporation by controlling the temperature of each boat which contains the compound.

[0108]

Further, an organic EL element of this invention preferably includes an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance between the light emitting layer and a hole injection electrode which is the other electrode.

[0109]

Accordingly, an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance which has a conductive path of holes and can block electrons is provided between an organic layer and an hole injection electrode; therefore, holes can be injected to a light emitting layer efficiently, light emitting efficiency is improved, and drive voltage is reduced. The total thickness of an organic EL element can be thinner by using the above described inorganic hole injection and transportation layer with high resistance, thereby obtaining a thin film element which is extremely thin while a color filter layer becomes thinner.

[0110]

In addition, it is preferable that oxide of metal such as silicon or germanium, or semimetal oxide be used as a main component of an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance, and metal or semimetal which has a work function of 4.5 eV or more, preferably 4.5 to 6 eV, and/or one kinds or more from oxide, carbide, nitride, silicide, and boride thereof is contained in the main component to form a conductive path, thereby injecting holes from a hole injection electrode to an organic layer in a light emitting layer side efficiently. Besides, it is possible to suppress the movement of electrons from the organic layer to the hole injection electrode and make holes and electrons recombined efficiently in the light emitting layer. In addition, an organic EL element having both merits of inorganic materials and organic materials can be manufactured. In the organic EL element of this invention, brightness as high as or higher than that of a conventional element including an organic hole injection layer can be obtained. In addition, the lifetime is longer than that of the conventional one since the heat resistance and the weather resistance is high, and leak or generation of dark spots also rarely happens. In addition, an inorganic material, which is inexpensive, and easily obtained and manufactured, as well as an organic material, which is relatively expensive, is used, thereby reducing manufacturing costs.

[0111]

As for an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance, the resistivity is preferably 1 to  $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , particularly  $1 \times 10^3$  to  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . The

resistivity of the inorganic hole injection and transportation layer with high resistance is set in the above range, thereby improving hole injection efficiency extremely while maintaining fine electron blocking properties. The resistivity of the inorganic hole injection and transportation layer with high resistance can be also given by the sheet resistance and the film thickness. In this case, the sheet resistance can be measured by using a 4 terminal method or the like.

[0112]

A material of the main component is silicon oxide or germanium oxide; specifically, it is preferable to be  $0 \leq x \leq 1$ ,  $1.7 \leq y \leq 2.2$ , more preferably  $1.7 \leq y \leq 1.99$  in  $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ . The main component of an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance may be either silicon oxide or germanium oxide, and a mixed thin film thereof may also be used. The hole injection function tends to be decreased in the case where  $y$  is bigger or smaller. For example, the composition may be investigated by Rutherford backscattering, chemical analysis, or the like.

[0113]

An inorganic hole injection and transportation layer with high resistance preferably contains oxide, carbide, nitride, silicide, and boride of metal (including semimetal) having a work function of 4.5 eV or more as well as the main component. The metal having a work function of 4.5 eV or more, preferably 4.5 to 6 eV, is preferable any one or more kinds of Au, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd and Co. In general, these materials exist as metal or oxide. In addition, carbide, nitride, silicide, and boride thereof may also be used. In the case of mixing these materials, the mixture ratio is arbitrary. The content of these materials is preferably 0.2 to 40 mol%, more preferably 1 to 20 mol%. If the content is smaller, hole injection function is decreased; conversely, the content is bigger, electron blocking function is decreased. In the case of using two or more kinds of materials together, the total content is preferably set to be in the above range.

[0114]

In general, the above metal or oxide, carbide, nitride, silicide, and boride of the metal (including semimetal) are dispersed in an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance. In general, the grain size of dispersed particles is approximately 1 to 5 nm. It can be considered that a hopping path for transporting holes through the main component with high resistance is formed between these conductive dispersed particles.

[0115]

Besides, an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance may

contain H or gas used for sputtering such as Ne, Ar, Kr or Xe of 5 atom% or less as impurities in total.

[0116]

Note that, if the above described composition can be accomplished as a total average of an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance, it is not necessarily to be uniform, and a structure having a concentration gradient in a film thickness direction may be adopted.

[0117]

An inorganic hole injection and transportation layer with high resistance is generally in an amorphous state.

[0118]

The film thickness of an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance is preferably 0.3 to 100 nm, more preferably 1 to 100 nm; in particular, approximately 5 to 30 nm is preferable. In the case where the inorganic hole injection and transportation layer with high resistance is thinner or thicker, it cannot function as a hole injection layer sufficiently.

[0119]

As a method for manufacturing the above inorganic hole injection and transportation layer with high resistance, various physical or chemical methods for forming thin films such as a sputtering method and an evaporation method are given. It is preferable to use a sputtering method. In particular, it is preferable to perform multi target sputtering, in which targets of the above main component and the above metal, metal oxide, or the like are sputtered separately. A sputtering method suitable for each target can be used by performing multi target sputtering. In addition, in the case of performing single target sputtering, a chip of the above metal, metal oxide, or the like may be arranged over a target of the main component, and the area ratio of them may be adjusted suitably to control the composition.

[0120]

In the case where an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance is formed by using a sputtering method, the pressure of sputtering gas during sputtering is preferably in the range of 0.1 to 1 Pa. As sputtering gas, inert gas used in a general sputtering device, for example, Ar, Ne, Xe, Kr, or the like can be used. In addition, N<sub>2</sub> may be used as necessary. As the atmosphere in sputtering, reactive sputtering may also be performed by mixing O<sub>2</sub> of approximately 1 to 99 % to the above sputtering gas.

[0121]

As the sputtering method, an RF sputtering method using an RF power source, a DC sputtering method, or the like can be used. The electric power of a sputtering device is preferably in the range of 0.1 to 10 W/cm<sup>2</sup> by RF sputtering, the deposition rate is 0.5 to 10 nm/min; in particular, it is preferable to be in the range of 1 to 5 nm/min.

[0122]

Substrate temperature during deposition is approximately room temperature (25 °C) to 150 °C.

[0123]

Since an organic EL element of this invention includes an inorganic hole injection and transportation layer with high resistance, heat resistance and weather resistance are improved; thus, lifetime of the element can be extended. Further, the material that is used is not an organic material, which is relatively expensive, but an inorganic material, which is inexpensive and easy to obtain; therefore, it becomes easy to manufacture an organic EL element, thereby reducing manufacturing costs. Furthermore, connectivity with an electrode formed from an inorganic material, which has been a conventional problem, is also improved. Therefore, generation of leak current and dark spots can be suppressed.

[0124]

In this invention, as a substrate in which an organic EL structure is formed, an amorphous substrate such as glass or quartz, and a crystalline substrate such as Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, or InP are given. Further, a substrate in which a buffer layer that is crystalline, amorphous, or metal is formed over the above substrates can be used. Further, a metal substrate such as Mo, Al, Pt, Ir, Au, or Pd can be used. Furthermore, a resin material such as plastic, and a flexible material can be used. As a substrate material, a glass substrate or a resin material is preferable. The substrate preferably has light transmitting properties similar to the above described electrode in the case where the substrate becomes a light extraction side.

[0125]

As a glass material, alkali glass is preferable in view of costs; however, glass which has glass composition of soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, silica glass, or the like is also preferable. In particular, soda glass in which surface treatment is not performed can be used inexpensively.

[0126]

Further, it is preferable to seal the top of an element with a sealing plate or the like in order to prevent an organic layer of the element or electrodes from being oxidized. Sealing is performed by attaching the sealing plate with an adhesive resin layer in order

to prevent moisture from penetrating. As sealing gas, inert gas such as Ar, He, N<sub>2</sub>, or the like is preferable. In addition, the water content of the sealing gas is preferable to be 100 ppm or less, more preferably 10ppm or less, particularly 1ppm or less. The lower limit of the water content is not particularly limited; however, it is approximately 0.1 ppm in general.

[0127]

As a material of the sealing plate, a material different from the above substrate material can also be used; however, it is preferable to use the same material as the above substrate material, or a material having a heat expansion coefficient and mechanical strength similar to those of the substrate material.

[0128]

A sealing plate may be maintained at the predetermined height by adjusting the height with a spacer. As a material of the spacer, resin beads, silica beads, glass beads, glass fiber, and the like are given. In particular, glass beads or the like is preferable. Note that a spacer may be used or does not have to be used in the case of forming a depression in the sealing plate.

[0129]

Spacers may be mixed in a sealing adhesive in advance or may be mixed therein during attachment. The content of spacers mixed in the sealing adhesive is preferably 0.01 to 30 mass%, more preferably 0.1 to 5 mass%.

[0130]

A material of the adhesive is not particularly limited as long as it can maintain adhesive strength stably and the airtightness is good; however, it is preferable to use an UV curable epoxy resin adhesive of cation curable type.

[0131]

A color filter film, a color conversion film containing a fluorophor, or a dielectric reflection film may be used to a substrate to control emission color.

[0132]

As a color filter film, a color filter that is used in a liquid crystal display or the like may be used. Further, characteristics of the color filter may be adjusted considering light emission of an organic EL element to optimize extraction efficiency and color purity.

[0133]

In addition, when a color filter in which external light with short wavelength absorbed in an EL element material or a fluorescent conversion layer can be cut is used, element durability and display contrast is also improved.

[0134]

Alternatively, an optical thin film such as a dielectric multilayer film may be substituted for a color filter.

[0135]

A fluorescent conversion filter film absorbs light of EL emission and emits light from a fluorophor in a fluorescent conversion film to convert emission color. The fluorescent conversion filter film is composed of a binder, a fluorescent material and a light absorbing material.

[0136]

As a fluorescent material, a material with high fluorescence quantum efficiency may be basically used, and it is preferable that the material show strong absorption in an EL emission wavelength region. Actually, laser dye and the like are suitable; that is, a rhodamine compound, a perylene compound, a cyanine compound, a phthalocyanine compound (containing subphthalocyanine and the like), a naphthaloimido compound, a fused ring hydrocarbon compound, a fused ring heterocyclic compound, a styryl compound, a coumalin compound, or the like can be used.

[0137]

As a binder, a material that does not quench fluorescence may be basically used, and it is preferable that a material that can be patterned minutely by performing photolithography, printing, or the like be used. In addition, a material that is not damaged while forming a hole injection electrode (ITO, IZO, or the like) is preferably used in the case where the binder is formed to be in contact with the hole injection electrode over a substrate.

[0138]

A light absorbing material is used in the case where light absorption of a fluorescent material is not sufficient; however, the light absorbing material does not have to be used in the case where it is not needed. In addition, as the light absorbing material, a material that does not quench fluorescence of the fluorescent material may be selected.

[0139]

An organic EL element can be driven by DC drive, pulse drive, or AC drive. In general, the applied voltage is approximately 2 to 30 V.

[0140]

[Embodiment]

[Embodiment 1]

(Structure of TPD/Alq/MoO<sub>3</sub>: Li/Al)

As shown in FIG. 2, an ITO transparent conductive film of 100 nm thickness was formed over a glass substrate 1 as a hole injection electrode 2. After ultrasonic



cleaning was performed to the substrate 1 for 10 minutes, the substrate was rinsed with pure water. Thereafter, baking was performed for 8 hours or more at a temperature of 110 °C. After UV/O<sub>3</sub> cleaning was performed to this substrate with ITO, the substrate was introduced to a vacuum device and the inside of a vacuum chamber was depressurized to  $1 \times 10^{-4}$  Pa or less.

[0141]

As a hole injection organic layer 4, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (TPD) was formed to have a thickness of 20 nm; sequentially, as a light emitting layer 5, tris(8-quinolylato)aluminum was formed to have a thickness of 100 nm. The both layer was formed by a resistance heating evaporation method.

[0142]

Next, as an inorganic oxide electron injection layer 7, MoO<sub>3</sub> and Li was formed to have a thickness of 5 nm by co-evaporation with a resistance heating method. At this time, the evaporation was performed by each deposition rate of the MoO<sub>3</sub> and Li of 0.1 nm/sec and the volume ratio of 1:1. An alloy of Al and Li of 20 atom% was used as an evaporation source of Li and the power was controlled to make only Li vaporized.

[0143]

Thereafter, an electron injection electrode 8 of aluminum was formed to have a thickness of 150 nm by a resistance heating method; lastly, a protective film 9 of SiN was formed to have a thickness of 200 nm. Consequently, an organic EL element was obtained.

[0144]

In addition, film deposition of the film thickness corresponding to 100 times, which is converted into film deposition times in manufacturing an element, was performed in manufacturing an electron injection layer in order to observe stability of the film deposition. As the result, a material boat of evaporation did not deteriorate, and degassing during film deposition did not happen; thus, stable film deposition could be performed.

[0145]

FIG 3 shows a result of X ray diffraction of the deposited electron injection layer. As apparent from the figure, crystal is not observed in the film and the film is in an amorphous state.

[0146]

The electric characteristics of an organic EL element thus manufactured were measured, and the result was that a voltage was 5.7 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and

brightness was 320 cd/m<sup>2</sup>.

[0147]

[Embodiment 2]

As an inorganic electron injection layer, the most suitable composition of molybdenum oxide: lithium was sought. An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 1 except for the composition of molybdenum oxide: lithium varied to 10:0, 10:1, 5:1, 1:1, 1:3, 1:6, or 1:25 in volume ratio.

[0148]

Drive voltage characteristics of thus obtained samples were measured. The result is shown in FIG. 4.

[0149]

As shown in FIG. 4, it is found that drive voltage deteriorates considerably if lithium is not contained. Conversely, leak of an element was observed and the yield was reduced extremely if the concentration of lithium is too high and exceeds 70 volume%.

[0150]

As the result, it is found that there is an effect that drive voltage is reduced if even a very small amount of lithium is contained in molybdenum oxide, and the most suitable concentration range of molybdenum oxide: lithium is 1 to 70 volume%. In addition, it is also found that the content of a second component is preferably 0.1 to 16 mass% with respect to the total content of a metal component of a first component and the second component.

[0151]

[Embodiment 3]

As an inorganic electron injection layer, the most suitable composition of molybdenum oxide: lithium oxide was sought. Molybdenum oxide: lithium oxide was formed by flowing oxygen during evaporation, adjusting the degree of vacuum to  $1 \times 10^{-2}$  Pa, and oxidizing lithium during deposition. An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 1 except for the composition of molybdenum oxide: lithium oxide varied to 10:0, 10:1, 5:1, 1:1, 1:3, 1:6, or 1:25 in volume ratio.

[0152]

Drive voltage characteristics of thus obtained samples were measured. The result is shown in FIG. 5.

[0153]

As apparent from FIG. 5, as described in Embodiment 3, drive voltage deteriorates considerably if lithium oxide is not contained. Conversely, if the concentration of lithium oxide is too high, an inorganic electron injection layer is insulated; therefore,

drive voltage rose. Consequently, the concentration of lithium is preferably 70 volume% or less to suppress the rise of drive voltage.

[0154]

Furthermore, an organic EL element is manufactured as described above except for using complex oxide of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  with a single evaporation boat without performing co-evaporation of  $\text{MoO}_3$  and Li in forming an electron injection layer. The obtained samples were evaluated as described above; thus, almost same result was obtained.

[0155]

[Embodiment 4]

(Structure of ITO/TPD/Alq/ $\text{MoO}_3$ : Na/Al)

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 1 except for forming  $\text{MoO}_3$  and Na as an inorganic electron injection layer to have a thickness of 5 nm by co-evaporating.

[0156]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 5.9 V at current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$ , and brightness was  $300 \text{ cd/m}^2$ .

[0157]

[Embodiment 5]

(Structure of ITO/TPD/Alq/ $\text{MoO}_3$ : Cs/Al)

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 1 except for forming  $\text{MoO}_3$  and Cs as an inorganic electron injection layer to have a thickness of 5 nm by performing co-evaporation.

[0158]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 6.0 V at current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$ , and brightness was  $290 \text{ cd/m}^2$ .

[0159]

Furthermore, as for each of the organic EL elements of Embodiments 1, 4, and 5, the lifetime of brightness reduction by half by driving it continuously was 3000 hours (at  $100 \text{ cd/m}^2$  conversion) or more; thus, the element had a sufficient lifetime.

[0160]

[Embodiment 6]

(Structure of ITO/ $\text{GeO}_2$ :  $\text{In}_2\text{O}_3$ /distyrylarylene derivative + 3 % distyrylaryleneamine derivative/ $\text{MoO}_3$ : Li/Al)

As an inorganic hole injection layer,  $\text{GeO}_2$ :  $\text{In}_2\text{O}_3$  (composition of sputter target was

85:15 mol%) was formed from to have a thickness of 1 nm over a hole injection electrode ITO.

[0161]

Next, an organic light emitting layer, in which a distyrylaryleneamine derivative represented by following Chemical Formula 16 of 3 volume% was added as a dopant material to a distyrylarylene derivative represented by following Chemical Formula 15 as a host material, was formed to have a film thickness of 100 nm by performing resistance heating co-evaporation.

[0162]

[Chemical Formula 15]

IDE120: distyrylarylene derivative

Ar: aryl group  $\text{CH}_2$

R: substituent  $\text{CH}_3$  or the like

[0163]

[Chemical Formula 16]

IDE102: distyrylarylene derivative-amine derivative

Ar: aryl group  $\text{CH}_2$

R: substituent  $\text{CH}_3$  or the like

[0164]

Next, as described in Embodiment 1, an inorganic electron injection layer was formed from  $\text{MoO}_3$  and Li to have a thickness of 5 nm by performing co-evaporation; thereafter, an aluminum cathode was formed to have a thickness of 150 nm. Consequently, an organic EL element was manufactured.

[0165]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 12.4 V at current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$ , and brightness was  $350 \text{ cd/m}^2$ .

[0166]

[Embodiment 7]

Each of K and Rb was used as a substitute for Li in Embodiment 1; thus, almost same result was obtained.

[0167]

[Embodiment 8]

As a hole injection layer, ATP having the following structure was deposited to have a thickness of 100 nm by a resistance heating evaporation method after forming an ITO electrode in Embodiment 1.

[0168]

[Chemical Formula 17]

[0169]

Next, as a hole transportation layer, TPD having the following structure was deposited to have a thickness of 10 nm in the same manner.

[0170]

[Chemical Formula 18]

[0171]

Next, as a first light emitting layer, an anthracene derivative having the following structure: TPD: rubrene was co-evaporated to have volume ratio of 7.5: 2.5: 0.3 and film thickness of 20 nm.

[0172]

[Chemical Formula 19]

anthracene derivative

[0173]

Next, as a second light emitting layer, the above anthracene derivative and TPD as a host material and a distyrylaryleneamine derivative represented by Chemical Formula 16 in Embodiment 6 as a dopant material were formed to have volume ratio of 7.5: 2.5: 0.2 and film thickness of 40 nm.

[0174]

Furthermore, as a third light emitting layer, the above anthracene derivative was formed to have a film thickness of 20 nm.

[0175]

Next, Alq3 was formed to have a film thickness of 10 nm as an electron injection and transportation layer, and an inorganic electron injection layer was formed to have a thickness of 5 nm by co-evaporating MoO<sub>3</sub> and Li as described in Embodiment 1; thereafter, an aluminum cathode was formed to have a thickness of 150 nm. Consequently, an organic EL element was manufactured.

[0176]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 6.7 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 840 cd/m<sup>2</sup>.

[0177]

After this element was preserved for 100 hours at a temperature of 85 °C, the emission brightness was measured as described above. As the result, brightness decline rate was 5 % or less, and distinctive deterioration was not observed.

[0178]

[Embodiment 9]

GeO<sub>2</sub>: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (composition of sputter target was 85:15 mol%) was formed by sputtering to have a thickness of 1 nm as a hole injection and transportation layer after forming an ITO electrode in Embodiment 1.

[0179]

Next, as a first light emitting layer, an anthracene derivative: TPD: rubrene was co-evaporated to have volume ratio of 7.5: 2.5: 0.3 and film thickness of 20 nm.

[0180]

Next, as a second light emitting layer, an anthracene derivative and TPD as a host material and a distyrylaryleneamine derivative represented by Chemical Formula 16 in Embodiment 6 as a dopant material were formed to have volume ratio of 7.5: 2.5: 0.2 and film thickness of 40 nm.

[0181]

Furthermore, the above anthracene derivative was formed to have a film thickness of 20 nm as a third light emitting layer.

[0182]

Next, Alq<sub>3</sub> was formed to have a film thickness of 10 nm as an electron injection and transportation layer, and an inorganic electron injection layer was formed to have a thickness of 5 nm by co-evaporating MoO<sub>3</sub> and Li as described in Embodiment 1; thereafter, an aluminum cathode was formed to have a thickness of 150 nm. Consequently, an organic EL element was manufactured.

[0183]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 4.3 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 900 cd/m<sup>2</sup>.

[0184]

After this element was preserved for 100 hours at a temperature of 85 °C, the emission brightness was measured as described above. As the result, brightness decline rate was 10 % or less, and distinctive deterioration was not observed.

[0185]

[Comparative Example 1]

(Structure of ITO/TPD/Alq/Al)

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 1 except for not forming an inorganic electron injection layer.

[0186]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 12, and the result was that a voltage was 8.7 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 210 cd/m<sup>2</sup>. It can be considered that drive voltage rose and brightness was declined since an inorganic electron injection layer was not formed.

[0187]

[Comparative Example 2]

(Structure of ITO/TPD/Alq/Mg/Al)

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 1 except for forming Mg to have a thickness of 5 nm as an inorganic electron injection layer.

[0188]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 7.6 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 300 cd/m<sup>2</sup>; thus, drive voltage rose. In addition, lifetime of brightness reduction by half in driving it continuously was at most approximately 150 hours (at 100 cd/m<sup>2</sup>).

[0189]

It can be considered that an inorganic electron injection layer is peeled off due to the heat during driving since coherency between metal and an organic layer is not good; thus, lifetime is shortened. Accordingly, it is found that it is extremely effective to mix metal of low work function in metal oxide in view of improving coherency of the film.

[0190]

[Comparative Example 3]

(ITO/GeO<sub>2</sub>: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IDE120+3%IDE102/MoO<sub>3</sub>: Mg (1:1)/Al)

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 6 except for co-evaporating (volume ratio of 1:1) MoO<sub>3</sub> and Mg (work function of 3.7 eV) by a resistance heating method to have a thickness of 5 nm as an electron injection layer.

[0191]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 13.7 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 11 cd/m<sup>2</sup>.

[0192]

Compared with Embodiment 5, the brightness is lower and the drive voltage is higher; thus, it is found that metal of low work function added to MoO<sub>3</sub> is preferably metal having a work function of 3 eV or less.

[0193]

[Comparative Example 4]

A sputtering inorganic electron injection layer

(Structure of ITO/GeO<sub>2</sub>: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IDE120+3%IDE102/Li<sub>2</sub>O: RuO<sub>2</sub>/Al)

[0194]

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 6 except for forming an electron injection layer to have a thickness of 1 nm with the use of targets of Li<sub>2</sub>O: RuO<sub>2</sub> (30:70 mol%) by performing sputtering under the following condition.

Sputtering condition:

pressure: 0.15 Pa

applied electric power: 0.76 W/cm<sup>2</sup>

sputtering gas: Kr 8cc/min

distance between substrates: 90 mm

[0195]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 15.7 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 10 cd/m<sup>2</sup>

[0196]

Compared with Embodiment 6, the brightness was declined and the drive voltage rose due to sputtering damage.

[0197]

[Comparative Example 5]

(Structure having an electron injection layer contrasting with that of Embodiment 9)

An organic EL element was manufactured as described in Embodiment 9 except for forming bathophenanthroline having the following structure (BPhen) and Li by co-evaporating to have a thickness of 20 nm as an inorganic electron injection layer instead of forming Mo<sub>3</sub> and Li.

[0198]

[Chemical Formula 20]

BPhen

[0199]

The element thus obtained was evaluated as described in Embodiment 1, and the result was that a voltage was 4.3 V at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness was 1000 cd/m<sup>2</sup>

[0200]

After this element was preserved for 100 hours at a temperature of 85 °C, the emission brightness was measured as described above. As the result, brightness decline rate was 50 % or more. It can be considered that this is because BPhen, which is an organic material, was coordinate bonded with alkali metal and crystallization was realized.



Accordingly, it was found that alkali metal was preferably co-evaporated with an inorganic material with high thermal stability.

[0201]

[Effect of the Invention]

As described above, according to the present invention, coherency between an electron injection electrode and an organic layer is improved; therefore, lifetime of an element is improved. Further, it is possible to reduce drive voltage and improve light emitting efficiency at the same time of improving coherency. Furthermore, the element can be manufactured with an easy method and a material easy to use, thereby simplifying manufacturing steps and reducing manufacturing costs. According to this invention, an organic EL element with high efficiency can be easily manufactured; thus, this invention can be also applied to various display devices easily.

[Brief Description of Drawings]

[FIG. 1] is a schematic cross-sectional view showing a basic structure of an organic EL element according to the present invention;

[FIG. 2] is a schematic cross-sectional view showing a basic structure of an organic EL element according to Embodiment 1;

[FIG. 3] is a figure showing result of X ray diffraction in an electron injection electrode formed in Embodiment 1;

[FIG. 4] is a graph showing measurement result of Li concentration/drive voltage characteristics in Embodiment 2; and

[FIG. 5] is a graph showing measurement result of Li concentration/drive voltage characteristics in Embodiment 3.

[Description of the References Symbols]

1 substrate

2 hole injection electrode

3 inorganic hole injection layer with high resistance

4 hole injection layer

5 light emitting layer

5a first light emitting layer

5b second light emitting layer

6 electron injection layer

7 inorganic oxide electron injection layer

8 electron injection electrode

FIG4 composition of molybdenum oxide: lithium and drive voltage

FIG.5 composition of molybdenum oxide: lithium oxide and drive voltage

Following the front page

F-term (reference) 3K007 AB00 AB03 AB04 AB06 AB13

AB15 AB18 BB01 BB06 CA01

CA05 CA06 CB01 DA00 DB03

EB00 FA01 FA02